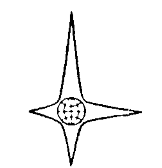
Э. ФИШЕР
Г. ВЕРНЕР

π-КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ



ИЗДАТЕЛЬСТВО
«МИР»

METAL π-COMPLEXES

complexes with di- and oligo-olefinic ligands

by
E. O. FISCHER
Professor of Inorganic Chemistry

and
H. WERNER
Research Assistant
both at the Technische Hochschule
Munich

ELSEVIER PUBLISHING COMPANY
AMSTERDAM · LONDON · NEW YORK
1966

Э. Фишер, Г. Вернер

π-КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ

Перевод с английского
канд. хим. наук Н. Н. ЖЕЛИГОВСКОЙ

Под редакцией
доктора хим. наук проф. И. Ф. ЛУЦЕНКО

ИЗДАТЕЛЬСТВО „МИР" МОСКВА 1968

Удк 541.49

Подробный обзор методов получения, свойств и строения комплексных соеднинений переходных металлов с дненами и полиенами. Металлоорганнческне π-комплексы нграют первостепенную роль как катализаторы или промежуточные продукты в промышленно важных процессах (полимернзация олефннов и диенов по Цнглеру — Натта, оксосинтез, окнсленне непредельных углеводородов и др.).

Представляет интерес для шнрокого круга хнмнков-органиков, металлоорганнков, неорганнков, может служить хорошим руководством при изучении этого важного раздела химии металлоорганических соединений.

Редакция литературы по химии

Инд. 2-5-3

ПРЕДИСЛОВИЕ К АНГЛИЙСКОМУ ИЗДАНИЮ

Живой интерес, проявленный английскими химиками к немецкому изданию нашей монографии, заставил нас подготовить английское издание. За период, прошедший между подготовкой немецкого издания и его переводом, было опубликовано множество статей, посвященных π-комплексам металлов. Поэтому новое издание представляет собой значительно дополненный перевод немецкой монографии. Кроме того, в главу IV немецкого издания включены три раздела: по гетероциклопентадиеновым, фульвеновым и азуленовым комплексам металлов; добавлена глава V, посвященная комплексам металлов с π-аллильными лигандами. Число ссылок было, следовательно, увеличено на 270 и была использована литература, опубликованная до 1964 г. Выражаем надежду, что таким образом мы достигли той исчерпывающей полноты, которая постоянно была нашей целью при подготовке рукописи для немецкого издания.

Выражаем нашу искреннюю благодарность д-ру Г. Дж. Лейку из Манчестерского университета за многие ценные советы и, в первую очередь, за бескорыстную помощь при рецензировании перевода.

Мюнхен, 1965

Э. Фишер
Г. Вернер

ПРЕДИСЛОВИЕ

Стремительное развитие за последнее десятилетие химии π-комплексов как у нас в стране, так и за рубежом обязано прежде всего тому значению, какое приобрели эти соединения. Они нашли широкое применение как для решения теоретических вопросов химии, так и для объяснения ряда химических процессов, в которых предполагается промежуточное образование π-комплексов.

Можно указать на все увеличивающееся число работ, в которых придается существенная роль π-аллильным комплексам переходных металлов как промежуточным продуктам в стереоспецифической полимеризации диенов и полиенов, при окислении и изомеризации олефинов, при гидрировании олефинов и т. д.

С другой стороны, интенсивные исследования в области π-комплексов и в особенности изучение вопросов их строения способствовало дальнейшему развитию современных представлений о природе связи в координационных соединениях и о валентности.

Предлагаемый перевод книги Фишера и Вернера «π-Комплексы металлов», в которой наиболее полно собраны все данные в этой области, заинтересует широкие круги химиков, работающих как в области неорганической, так и в области органической химии.

К сожалению, в русской периодической химической литературе (в том числе и в реферативном журнале «Химия» ВИНИТИ) в настоящее время отсутствует единообразие в номенклатуре π-комплексных соединений. Очень часто встречаются отступления от номенклатуры комплексных соединений, принятой Международным союзом по чистой и прикладной химии

(по вопросам номенклатуры комплексных соединений см.: Д. Бейлар, «Химия координационных соединений», изд-во «Мир», Москва, 1965; А. А. Гринберг, «Введение в химию комплексных соединений»; Н. Н. Желиговская, И. И. Черняев, «Химия комплексных соединений», Москва, 1966).

В переводе применена международная номенклатура, утвержденная ЮПАКом. Название комплексного соединения, построенное по этим правилам, отражает в значительной степени строение комплексов, указывает на распределение аддендов между внешней и внутренней сферами, позволяет тем самым непосредственно судить о координационном числе центрального атома, дает возможность однозначно написать формулу комплекса. Хотя принятая при переводе номенклатура часто расходится с номенклатурой, обычно используемой в нашей периодической химической литературе, преимущества ее очевидны.

Можно не сомневаться, что монография Фишера и Вернера, обобщающая большой материал в бурно развивающейся области π-комплексов, будет принята у нас с интересом и окажет большую помощь студентам и научным сотрудникам, работающим в самых различных областях химии.

И. Луценко

I

ИСТОРИЧЕСКИЙ ОБЗОР

Представление о π-комплексах металлов часто ассоциируется с названиями ферроцена и дибензолхрома. Действительно, получение и исследование этих двух соединений положило начало развитию данной области химии, оказавшей большое влияние на совершенствование теоретических и экспериментальных методов. В последнее время в качестве лигандов в π-комплексах металлов, помимо ароматических систем, например циклопентадиенил-аниона или катиона тропилия и бензола, используются многочисленные как линейные, так и циклические олефины с различным числом двойных связей, поэтому целесообразно подразделить лиганды на две группы: 1) моноолефины и 2) ди- и олигоолефины. Настоящий обзор посвящен исключительно последней группе соединений.

Начало химии олефиновых соединений металла относится к 1827 г., когда датский химик Цейзе сообщил [449] о выделении кристаллического вещества $KCl \cdot PtCl_2 \cdot C_2H_4 \cdot H_2O$ при кипячении в этиловом спирте платинохлористоводородной кислоты с последующим добавлением KCl. Это в то время совершенно новое вещество известно теперь как соль Цейзе. Его эмпирическая формула становится предметом бурных обсуждений. Такой авторитетный ученый, как Либих, считает, что предложенная Цейзе формула основана исключительно на предположении. Несмотря на эти возражения, аналитические данные Цейзе остаются истиной, а не облаком, как предполагал Либих.

Однако в 1868 г. Бирнбауму удалось выделить аналогичные пропиленовое и амиленовое соединения платины, и, говоря словами автора, «сомнений в правильности взглядов Цейзе больше не может быть».

Хотя эта работа, посвященная комплексообразующей способности моноолефинов, вызвала интерес и сразу же нашла признание, первый диолефиновый комплекс металла был описан только в 1908 г. Гофман и Нарбутт [244] изучали реакцию между хлороплатинатом калия и дициклопентадиеном в различных спиртах, и в том случае, когда использовался пропиловый спирт, наблюдали образование кристаллического вещества

эмпирической формулы $C_{10}H_{12}PtCl_2$. Основываясь на поведении солей ртути по отношению к олефиновым системам, авторы предположили, что атом Cl и радикал PtCl присоединяются по двойной связи. То, что $C_{10}H_{12}PtCl_2$ на самом деле является галогеноолефиновым комплексом металла, было показано только в 1956 г. Дойлем и Джонассеном [111] и окончательно подтверждено Бенцигером [22] с помощью рентгеноструктурного анализа.

Дать удовлетворительное объяснение характера связывания ненасыщенных органических молекул атомов металла достаточно сложно, и, вероятно, именно поэтому новое мнение о природе этих комплексов металлов было высказано только в 1930 г. В работе, посвященной строению моноядерных карбонилов, Рейлен и сотр. [361] пытались путем детального изучения химических свойств пентакарбонилжелеза решить вопрос о том, связана ли группа CO в этом соединении через атом углерода или кислорода. С этой целью они проводили реакцию между $Fe(CO)_5$ и бутадиеном под давлением; в результате последующей обработки ими была получена желтая, устойчивая на воздухе жидкость, представляющая собой бутадиентрикарбонилжелезо. Авторы предполагали, что образование цикла, включающего молекулу бутадиена и атом железа, приводит к стабилизации этого соединения; так, была высказана мысль о существовании σ-связей Fe—C.

Химия бутадиеновых комплексных соединений также была предметом многочисленных исследований и в последующие годы. Особенно значительный вклад был сделан русской школой во главе с А. Д. Гельман. В фундаментальной работе, посвященной олефиновым комплексам платины, была изучена, например, реакция между $(NH_4)_2[PtCl_4]$ и C_4H_6 и получено устойчивое вещество состава $(NH_4)_2[C_4H_6Pt_2Cl_6]$, в котором по предположению авторов бутадиеновый мостик соединяет два атома металла [197]. В последующий период этими авторами было получено около 12 различных бутадиеновых комплексов платины наряду с многочисленными моноолефиновыми и некоторыми гексадиен-1,5-овыми соединениями, а также детально обсуждена проблема связи олефин— атом металла [197—205].

Развитию как теоретической, так и экспериментальной стороны вопроса весьма способствовали работы английского химика Чатта, появившиеся в печати после 1945 г. Чатт и сотрудники изучали, в частности, способность к комплексообразованию несопряженных диолефинов и показали, что, например, циклооктадиен-1,5 является весьма подходящим лигандом для получения комплексов с галогенидами переходных металлов вследствие благоприятного расположения в них двойных связей [55—58]. Но их попытки получить карбонилциклооктадиен-1,5-комплексы металлов не увенчались успехом [58].

Однако Халам и Посон [218] выделили в 1958 г. трикарбонильный комплекс железа, аналогичный $C_4H_6Fe(CO)_3$, содержащий циклический сопряженный диолефин циклогексадиен-1,3. Это достижение было важной вехой в последующем быстром развитии химии ди- и олигоолефиновых комплексов металлов, которое способствовало прогрессу в области химии комплексов с ароматическими лигандами. В 1958 г. вскоре после получения $C_6H_6Cr(CO)_3$ [154] Уилкинсон [3] синтезировал аналогичным методом первый циклогептатриен-1,3,5-овый комплекс металла $C_7H_8Mo(CO)_3$. В следующем году различными группами исследователей были описаны карбонильные производные циклооктатетраена [314, 337, 360] и циклооктатриенов [155, 156, 158]. Попытки ввести во внутреннюю сферу переходных металлов циклические полиены с возможно меньшим числом атомов привели в 1959 г. к получению π-комплексов циклопентадиена [170, 171, 211] и циклобутадиена [87, 88, 249]. Таким образом, в результате изучения олефиновых комплексов металлов было найдено решение классической проблемы органической химии — вопроса о существовании циклобутадиена и его производных. Циклы с большим числом членов, такие, как циклододекатриен-1,5,9, гетероциклические диены, а также нециклические ди- и олигоолефины, нашли широкое использование в качестве лигандных систем в π-комплексах.

Прежде чем начать детальный обзор методов получения и свойств всех этих соединений, было бы полезно рассмотреть природу связи олефин—атом металла, так как дискуссия по этому вопросу оказала решающее влияние на современное понятие валентности.

II

ТЕОРИИ СВЯЗИ

С самого момента получения соли Цейзе природа связи между ненасыщенным органическим лигандом и атомом металла стала предметом горячего обсуждения. Поэтому не удивительно, что до недавнего времени олефинсодержащие соединения металлов занимали особое место в химии комплексных соединений. Одно время существовала тенденция рассматривать эти вещества, скорее, как «органические молекулярные соединения», а не как истинные комплексы, поскольку в отличие от более

обычных лигандов олефины не содержат свободной электронной пары. В то же время уже с момента опубликования работы Цейзе было отмечено их сходство с более известными металлоорганическими соединениями, и на этой основе делались различные предположения о структуре. Например, молекула тетрахлоро-μ-диэтилендиплатины(II), структурная формула которой предложена в 1936 г. Харашом [276], содержит этиленовые мостики и σ-связи Pt—C (рис. 1).

$Cl_2Pt(CH_2{-}CH_2)_2PtCl_2$

Рис. 1.

$>C^{+}{-}C(Ag)< \;\longleftrightarrow\; >C{=}C<\;(Ag^{+}) \;\longleftrightarrow\; >C(Ag){-}C^{+}<$

Рис. 2.

Применение методов квантовой механики привело к более точному решению проблемы связи. Первые шаги в этом направлении были сделаны Винштейном и Лукасом [445], которые объясняли существование олефиновых комплексов серебра резонансной стабилизацией структур, показанных на рис. 2.

Питцер [354] связывал стабильность тех же соединений с образованием «аргентированной двойной» связи по аналогии с его представлениями о «протонированной двойной связи». Незанятые *s*-орбитали серебра подобно орбиталям протона могут способствовать образованию связи с олефином.

Присущая π-электронам способность образовывать дативные связи и, следовательно, выступать в качестве донора по отношению к атомам акцептора была впервые отмечена Дьюаром [100] и Уолшем [410]. Согласно точке зрения последнего, координационную связь между олефином и металлом можно сравнить с такой же связью лиганда типа аммиака, тогда как, например, π-электроны этилена занимают орбиталь с ионизационным потенциалом 10,45 *в*, который соответствует ионизационному потенциалу свободной электронной пары молекулы аммиака (10,8 *в*). Однако эти попытки объяснить природу связи между ненасыщенными лигандами и атомом металла были неудовлетворительны.

В 1951 г. Дьюар [101], используя теорию молекулярных орбит, развил более совершенную концепцию, согласно которой связь олефин—металл образуется за счет σ- и π-орбиталей олефина. Заполненная связывающая π-орбиталь олефина перекрывается с вакантными орбиталями металла, например 5*s*-орбиталью серебра, вакантные разрыхляющие π-орбитали олефина перекрываются с заполненными *d*-орбиталями металла, например 4*d*-орбиталями серебра (рис. 3).

Чатт и Дункансон [53] использовали эту идею для объяснения структуры платиноолефиновых комплексов (рис. 4). Они полагали, что σ-связь образуется здесь за счет перекрывания π-орбитали олефина вакантной $5d6s6p^2$-гибридной орбиталью платины, а π-связь — за счет перекрывания заполненной $5d6p$-гибридной орбитали металла с разрыхляющей π-орбиталью олефина.

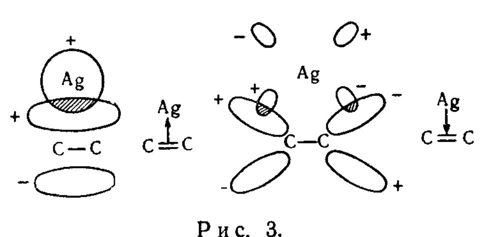


Рис. 3.

фина. На рис. 4 видно, что те разрыхляющие π-орбитали, которые не заняты электронами в свободной молекуле, обладают свойствами симметрии, которые, по-видимому, благоприятствуют перекрыванию с чисто *d*- или *dp*-гибридными орбиталями.

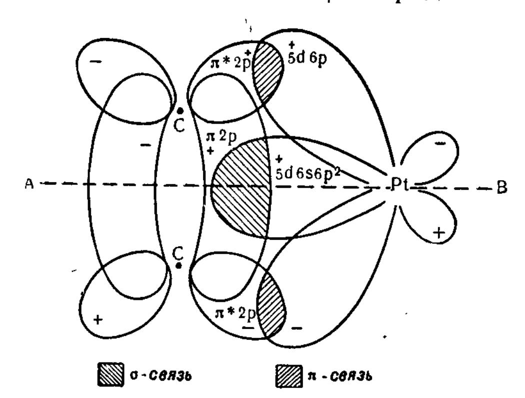


Рис. 4.

Предварительные исследования инфракрасных спектров подтвердили вероятность структуры, показанной на рис. 3 и 4. Так как комплексообразование уменьшает электронную плотность в связывающих орбиталях олефиновых лигандов, обусловленное этим ослабление двойной связи (т. е. ослабление sp^2-характера и усиление sp^3-характера соответствующих атомов углерода) должно привести к понижению частоты валентных колебаний двойной связи C—C. Смещение соответствующих полос

поглощения в область более низких волновых чисел на ~ 145 *см*$^{-1}$ по сравнению со свободными олефинами было действительно обнаружено в спектрах многих платиноолефиновых комплексов [53]. Это свидетельствует об удлинении связи С—С до величины, соответствующей формальной кратности связи $\frac{5}{3}$ [262]. Как было установлено, в спектрах аналогичных олефиновых комплексов серебра смещение полос поглощения валентных колебаний связи С=С в сторону более низких волновых чисел составило только 50—70 *см*$^{-1}$, что говорит о меньшем удлинении двойной связи, чем в случае соединений платины. Исследование ИК-спектров показало, что связь олефин—платина более прочна, чем связь олефин — серебро; это также проявляется в большей устойчивости олефиновых комплексов платины по сравнению с соответствующими олефиновыми комплексами серебра. В общем можно сказать, что степень смещения частот валентных колебаний группы С=С является чувствительной характеристикой прочности связи между олефином и атомом металла.

Ослабление двойной связи, вызванное уменьшением электронной плотности на связывающих молекулярных орбиталях вследствие комплексообразования, подтверждено данными рентгеноструктурного анализа. Как было найдено [6], длина связи С=С увеличивается от 1,34 Å для свободного этилена до 1,47 Å для $[C_2H_4PtCl_2NH(CH_3)_2]$.

Эти представления о характере связи можно распространить на ди- и олигоолефиновые комплексы. Значительное смещение частоты валентных колебаний связи С=С показывает бо́льшую устойчивость этих соединений по сравнению с моноолефиновыми комплексами:

$K[C_2H_4PtCl_3]$	1511 *см*$^{-1}$,	C_2H_4	1623 *см*$^{-1}$;
$K_2[C_4H_6(PtCl_3)_2]$	1473 *см*$^{-1}$,	C_4H_6	1597 *см*$^{-1}$;
$C_5H_5MnC_2H_4(CO)_2$	1510 *см*$^{-1}$;		
$C_5H_5MnC_4H_6CO$	1466 *см*$^{-1}$.		

Результаты рентгенографического исследования ди- и олигоолефиновых комплексов металлов также указывают на увеличение длины связи С=С вследствие комплексообразования. Найденные величины длин связей: 1,40—1,41 для $[C_8H_{12}CuCl]_2$ [408], 1,44 для $[C_8H_{12}RhCl]_2$ [256, 257] и 1,37 Å для нор-$C_7H_8PdCl_2$ [21] (нор-C_7H_8 здесь и далее означает норборнадиен) — больше длины некоординированной двойной связи (1,34 Å) и меньше длины простой связи (1,54 Å).

Однако, изучая ди- и олигоолефиновые комплексы металлов, совершенно необходимо различать сопряженные и несопряженные лиганды. В последнем случае с некоторыми оговорками можно пренебречь взаимодействием π-электронов, и задача сведется к рассмотрению системы двух изолированных двойных связей. В сопряженных системах следует рассматривать их взаимное влияние. Халам и Посон [218] первыми обратили внимание на существенную делокализацию системы π-электронов в $C_4H_6Fe(CO)_3$. Так как эти авторы получили аналогичные соединения, устойчивость которых близка к устойчивости комплексов, образуемых сопряженными, а не другими диолефинами, они предположили, что тип связи между бутадиеном и атомом железа подобен типу связи в комплексах с ароматическими лигандами, например в ферроцене или дибензолхроме. Милс и Робинсон [327] провели рентгеноструктурный анализ этих соединений и подтвердили эту точку зрения. Равное расстояние между атомом железа и четырьмя атомами углерода бутадиена в $C_4H_6Fe(CO)_3$, а также одинаковая длина всех С—С-связей свидетельствует об образовании делокализованной системы π-электронов. Согласно более новым результатам рентгеноструктурного анализа, очень похожий тип связи осуществляется в циклооктатетраеновых комплексах железа [102—104]. Каждая группа $Fe(CO)_3$ соединена с диеновым фрагментом C_4, в котором длины связей С—С приблизительно одинаковы.

В противоположность этой концепции некоторые авторы придерживаются другой теории для объяснения характера связывания между атомом металла и сопряженным ди- или олигоолефином. В спектрах ЯМР различных ди- и олигоолефиновых комплексов металлов резонансная линия концевых олефиновых протонов заметно сдвинута в область более высоких значений поля, в «алифатическую» область. Этот сдвиг можно объяснить эффектом экранирования π-электронами, но можно также предположить, что концевые протоны сопряженного диенового фрагмента в действительности становятся алифатическими протонами в результате образования σ-связей между атомом металла и концевыми атомами углерода. Образование связи металл—диен можно рассматривать как следствие 1,4-присоединения металла к диену. Если, помимо этого, допустить существование π-связи между двойной связью С=С и металлом, то можно сделать вывод о «трехточечном прикреплении» диолефиновой системы, например, в трикарбонильных комплексах железа вокруг атома металла осуществляется октаэдрическая конфигурация. Эти представления подтверждаются результатами рентгеноструктурного анализа комплексных соединений железа, кобальта и родия, содержащих *тетракис*-(трифторметил)циклопентадиенон в качестве лиганда. Было найдено, что в этих

соединениях угол между концевыми атомами углерода диеновой системы отвечает, вероятнее всего, sp^3-, а не sp^2-гибридизации. Есть некоторые основания полагать, что сильно электроотрицательные заместители диена, например фтор или трифторметильная группа, понижают энергию делокализации и тем самым способствуют одновременному π- и σ-связыванию [36, 453, 454, 456, 471, 498]. Результаты рентгеноструктурных и спектроскопических исследований различных других ди- и олигоолефиновых комплексов металлов не подтверждают этой теории, и, следовательно, нужно ожидать новых исследований.

Несопряженные ди- и олигоолефины, норборнадиен и циклооктадиен-1,5 в особенности, образуют многочисленные комплексы металлов. Параллельное расположение двойных связей в этих диолефинах, очевидно, обеспечивает благоприятные стерические условия для комплексообразования, например с центральным атомом, имеющим плоско-прямоугольную или октаэдрическую координацию. Расстояния в 2,5 и 2,8 Å между двойными связями соответственно нор-C_7H_8 и 1,5-C_8H_{12}, вычисленные на основе данных рентгеноструктурного анализа, не исключают полностью слабого взаимодействия противолежащих π-орбиталей, и этим можно объяснить, почему эти несопряженные диолефины являются более сильными π-донорами и акцепторами, чем система с полностью изолированными двойными связями.

В пользу приведенных выше представлений о характере связи между олефином и переходным металлом можно привести дополнительные экспериментальные доказательства, полученные в результате рентгеноструктурных исследований и изучения инфракрасных спектров.

1. Предполагают, что перекрывание связывающих π-орбиталей олефина (см. рис. 4) и вакантных орбиталей атома металла происходит гораздо сильнее, чем перекрывание орбиталей, участвующих в обратном взаимодействии. Более сильные донорные свойства олефина по сравнению с металлом приводят к переносу заряда на металл и являются причиной того, что ненасыщенный лиганд приобретает некоторый положительный заряд. Слабо электроотрицательные атомы переходного металла стремятся передать приобретенный отрицательный заряд лигандам, что приводит к усилению обратного взаимодействия и, следовательно, к приближению характера связи металл—олефин к двойной. Это, однако, справедливо при условии, что различие в величинах энергии между донорными орбиталями металла и низшими вакантными орбиталями олефина недостаточно велико, чтобы предотвратить переход заряда от металла к олефину. Если этот вид обратного взаимодействия невозможен, то трудно объяснить существование чисто олефиновых комплексов типа Ni(олен)$_n$ или (триен)Fe(диен).

2. Различие в устойчивости близких по строению соединений металла с ди- и олигоолефинами существенно определяется прочностью обратного взаимодействия металла с олефином. Присоединение электроотрицательных заместителей, находящихся по соседству с двойной связью, например группы CO, неизбежно приводит к уменьшению энергии разрыхляющих орбиталей олефина и, следовательно, к усилению обратного взаимодействия [375, 421]. Однако такие лиганды, как циклопентадиенон, хинон, циклогептатриен-1,3,5-он (тропон) или циклооктатриен-1,3,5-он часто образуют более устойчивые комплексы с металлами, чем чистые ди- и олигоолефины. Известно, что *бис*-(дурохинон)никель [374] устойчив на воздухе и при нагревании до 205°, тогда как *бис*-(циклооктадиен-1,5)никель [428] высоко реакционноспособен и легко окисляется на воздухе; поэтому не удивительно, что дурохинон способен замещать олефиновые лиганды, например в $Ni(C_8H_{12})_2$ [370].

3. Большая часть рассматриваемых здесь соединений содержит, кроме олефиновых систем, и другие лиганды, связанные с металлом, в частности галогены и окись углерода. Вследствие их сильно отрицательного характера эти лиганды способствуют переносу заряда от атома металла, что приводит к стабилизации связи олефин—металл. Многочисленные комплексы типа диен MX_2 (X=галоген) образуют в первую очередь элементы VIII группы. Эти комплексы характеризуются значительными дипольными моментами, причем олефин является положительной частью диполя, а атом галогена — его более отрицательной частью. Замена атома галогена на менее электроотрицательный лиганд приводит к снижению прочности молекулы, как видно, например, из сравнения очень устойчивого дихлороциклооктадиен-1,5-палладия [56] $C_8H_{12}PdCl_2$ с исключительно нестойким диметилциклооктадиен-1,5-палладием $C_8H_{12}Pd(CH_3)_2$ [51].

В ди- и олигоолефиновых карбонилсодержащих комплексах металлов происходит смещение заряда по схеме олефин → металл → CO, что подтверждается данными инфракрасной спектроскопии, измерением дипольных моментов и рентгенографическими исследованиями. В инфракрасных спектрах этих соединений, если они содержат двойную связь, симметричные частоты валентных колебаний CO снижаются на 40—60 $см^{-1}$ по сравнению с соединениями, содержащими только карбонильную группу. Этот результат согласуется с понижением силовой константы CO и, следовательно, с кратностью CO-связи [173]. Очевидно, что *d*-электроны металла могут давать больший вклад в образование двойной связи M=CO, если донорные характеристики

комплексносвязанного олефина более высоки. Это сопровождается понижением кратности связи CO и выражается в смещении равновесия в направлении образования резонансной структуры II [172].

$$\text{I}\quad \overset{(-)}{M}-C\equiv\overset{(+)}{O} \longleftrightarrow M=C=\bar{O}\quad \text{II}$$

Таким образом, стабилизация связи металл—олефин одновременно приводит к усилению связи металл—CO. Это может объяснить тот хорошо известный факт, что последовательное замещение молекул окиси углерода в карбонилах металла ведет к усилению связывания остающихся CO-групп, так как это должно вызывать оттягивание дополнительного отрицательного заряда от атома металла. За исключением таких комплексов, как *бис*-(тетрафенилциклопентадиенон)никель [414], *бис*-(дурохинон)никель [374] и некоторых аналогичных производных $Ni(CO)_4$, не известно ни одного примера полного замещения CO-групп карбонилов металла на ди- и олигоолефины. Замещение групп CO циклопентадиеном, например, неизбежно ведет к образованию комплексов в первую очередь с ароматическими, а не с алифатическими лигандами.

Измерение дипольных моментов подтверждает электроотрицательный характер CO-групп, обнаруженный методом инфракрасной спектроскопии. Некоторые очень важные особенности многочисленных ди- и олигоолефиновых соединений карбонилов металла можно объяснить только в том случае, если принять, что лиганды CO способны вести себя как акцепторы, увеличивая отрицательный заряд атома металла в результате комплексообразования. В каждом случае понижение частоты валентных колебаний групп CO связано с возрастанием дипольного момента, тогда как аналогичные соединения с приблизительно постоянными дипольными моментами не обнаруживают заметного сдвига частот валентных колебаний групп CO.

Повышение кратности связи между атомами металла и атомом углерода группы CO также подтверждается рентгенографическими исследованиями, например трикарбонилциклогептатриен-1, 3, 5-молибдена [118] и трикарбонилциклооктатриен-1, 3, 5-хрома [12]. Межатомное расстояние M—C оказалось короче (на $\sim$0,1 Å), чем в случае чистых гексакарбонилов металла [см. $C_7H_8Mo(CO)_3$ 1,986±0,02, 1,986±0,02 и 1,95±0,02 Å [118]; $Mo(CO)_6$ 2,08±0,04 Å [41]; $C_8H_{10}Cr(CO)_3$ 1,78±0,03, 1,83±0,03, 1,87±0,03 Å [12]; $Cr(CO)_6$ 1,92±0,04 Å [41].

4. Усиления прочности связи олефин—металл в олефиновых карбонилсодержащих комплексах металлов можно также ожидать при замещении CO-группы на фосфин. Благодаря наличию трех 3*d*-орбиталей фосфор обладает свойствами акцептора, но в то же время он более сильный донор, чем CO. Поэтому здесь происходит более значительный перенос заряда к металлу, чем в комплексе карбонила металла, содержащем незамещенный олефин, что сопровождается усилением обратного взаимодействия с оставшимися лигандами. Согласно литературным данным, трикарбонилциклопентадиенжелезо [124] представляет собой неустойчивую жидкость, тогда как дикарбонилтрифенилфосфинциклопентадиенжелезо [95] $C_5H_6Fe(CO)_2P(C_6H_5)_3$ — устойчивое кристаллическое вещество. Аналогично $C_8H_{12}Ni[P(C_6H_5)_3]_2$ [435] хорошо известен, а его аналог $C_8H_{12}Ni(CO)_2$ не описан.

5. Кроме галогенов, фосфинов и группы CO, стабилизации связи олефин—металл в некоторых случаях могут также способствовать ароматические системы. В соединениях типа C_5H_5M(олен) (*M*=Co, Rh, Ir, Cr; олен=C_4R_4, C_5H_5R, C_5R_4O, C_6H_8, нор-C_7H_8, C_8H_8, C_8H_{10}, C_8H_{12}, $C_4H_2R_4$) этому способствует π-связанное циклопентадиенильное кольцо. До сих пор описаны лишь несколько аналогичных соединений с шестичленным ароматическим кольцом (например, $C_6H_6FeC_6H_8$ [147], $C_6H_6RuC_6H_8$ [151, 265, 266], $C_6H_6OsC_6H_8$ [151]). Повышенная устойчивость этих соединений по сравнению с чисто олефиновыми комплексами металлов, например $Ni(C_8H_{12})_2$, возможно, объясняется бо́льшей способностью бензольных циклопентадиенильных соединений участвовать в обратном взаимодействии.

При обсуждении проблемы связывания в ди- и олигоолефиновых карбонилкомплексах металла и в ди- и олигоолефиновых карбонилкомплексах металла, содержащих ароматические лиганды, важно отметить, что все известные представители соединений этого типа диамагнитны. Это свойство легко объяснить, если предположить, что атомы металла во всех их комплексах имеют конфигурацию инертных газов. Хотя правило эффективного атомного номера было подвергнуто сильной критике с теоретических позиций [25], последняя работа Крега [84] подтверждает его справедливость по отношению к характеру связывания, например, в карбонилах металла. Нужно подчеркнуть, что оно оказалось очень полезным для использования в препаративной химии в области π-комплексов металлов с ди- и олигоолефиновыми лигандами.

Вопрос об ориентации олефина по отношению к металлу тесно связан с проблемой связывания в олефиновых комплексах металла. Этот вопрос можно рассмотреть на основе теории

двойной связи Хюккеля, согласно которой максимум электронной плотности расположен перпендикулярно плоскости $>C=C<$. В плоском квадратном моноолефиновом комплексе, в котором наблюдается dsp^2-гибридизация орбитали металла, двойная связь должна быть перпендикулярна плоскости, содержащей атом металла и остальные лиганды, так как такое расположение благоприятствует перекрыванию орбиталей. Исходя из этого

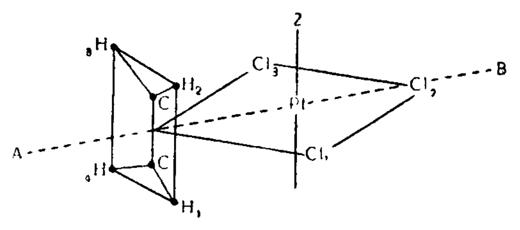


Рис. 5

Чатт и Дункансон [53] предложили для аниона трихлороэтиленплатины молекулярную структуру, показанную на рис. 5. Плоскости, содержащие атомы C и H, параллельны плоскости Cl_1ZCl_3, содержащей атом углерода, по-видимому, лежащий вблизи атома платины.

Подобные структурные модели верны для соединений типа оленMX$_2$ и [оленMX]$_2$. Рентгеноструктурный анализ дихлородициклопентадиенплатины $C_{10}H_{12}PtCl_2$ [22], дихлоронорборнадиенпалладия нор-$C_7H_8PdCl_2$ [21], дихлоро-*бис*-(циклооктадиен-1,5-родия) [$C_8H_{12}RhCl$]$_2$ [256, 257] и различных аддуктов CuCl с ди- и олигоолефинами [408, 451, 452] показывает, что обе двойные связи перпендикулярны плоскости, образованной атомами металла и хлора. Подобные плоские и прямоугольные группировки с dsp^2-гибридными орбиталями преобладают в ди- и олигоолефиновых комплексах металлов.

III

ОБЩИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Область ди- и олигоолефиновых комплексов металлов столь обширна, что в одном обзоре трудно полностью классифицировать все методы получения. Наиболее целесообразно, вероятно, перечислить самые важные типы соединений этого класса и обсудить возможные методы их получения.

В дальнейшем будут использоваться следующие сокращения: олен — олигоолефин; диен — диолефин; M — переходный металл; X — однозарядный анион; L — монодентатный нейтральный лиганд; m, n, x — целые числа.

1. (Олен)$_m$MX$_n$

Соединения этого типа содержат исключительно атомы металлов VII, VIII и I группы, т. е. элементы, которые в большинстве случаев образуют комплексные соединения, находясь в нормальных окислительных состояниях. Однако в результате благоприятного стерического расположения лигандов может быть стабилизовано и необычное состояние окисления. Например, Rh^I в [нор-C_7H_8RhCl]$_2$ [5], [$C_8H_{12}RhCl$]$_2$ [57, 58], [C_8H_8RhCl]$_2$ [5], [$C_{10}H_{12}RhCl$]$_2$ [58]; Ru^{II} в [нор-$C_7H_8RuCl_2$]$_n$ [5], [$C_8H_{12}RuCl_2$]$_n$ [27], [$C_8H_8RuCl_2$]$_n$ [27]; Re^{II} в $(C_{10}H_{12})_2ReCl_2$ [68]. В основном преобладают координационные числа 2, 4 (плоский квадрат) и 6 (октаэдр). Для получения этих производных могут быть использованы следующие методы.

А. Реакции солей или комплексов металлов с ди- или олигоолефинами

а) В отсутствие растворителя

Тонкоизмельченный безводный галогенид меди(I) реагирует с газообразным или жидким бутадиеном [206, 385], с норборнадиеном [372], циклооктадиеном-1,5 [372], циклооктатетраеном [372] и дициклопентадиеном [372] по схеме

$$m\text{CuX} + \text{Олен} \longrightarrow \text{Олен}\,(\text{CuX})_m$$

(Олен = C_4H_6, нор-C_7H_8, 1,5-C_8H_{12}, C_8H_8, $C_{10}H_{12}$; X = Cl, Br; $m = 1, 2$).

$(C_{10}H_{12})_2ReCl_2$ можно также получить [68] при взаимодействии $ReCl_3$ с дициклопентадиеном.

б) В водном растворе

Вода как сильно полярный, легко присоединяющий протон растворитель была впервые использована для получения аддукта нитрата серебра с ди- и олигоолефинами:

$$m\text{AgNO}_3 + n\ \text{Олен} \xrightarrow{H_2O} (\text{Олен})_n\,(\text{AgNO}_3)_m$$

(Олен = C_4H_6 [295], нор-C_7H_8 [5, 20, 402], 1,3-C_8H_{12} [70, 269], 1,4-C_8H_{12} [269], 1,5-C_8H_{12} [72, 78], 1,3,5-C_8H_{10} [270], C_8H_8 [74, 362], 1,4,7-C_9H_{12} [520], $C_{10}H_{12}$ [445]; $m = 1, 2, 3$; $n = 1, 2$).

Дихлороциклооктатетраенплатина [261] и дихлорогексадиен-1,5-платина [260] были приготовлены путем встряхивания водного раствора $K_2[PtCl_4]$ и соответствующего олефина.

$$K_2[PtCl_4] + \text{Олен} \xrightarrow{H_2O} \text{Олен}\,PtCl_2 + 2KCl$$
$$(\text{Олен} = C_8H_8,\ 1{,}5\text{-}C_6H_{10}).$$

Иодсодержащие соединения $C_8H_8PtI_2$ [261] и $C_6H_{10}PtI_2$ [260] были приготовлены подобным образом из $K_2[PtCl_4]$, KI и C_8H_8 или 1,5-C_6H_{10}, и, наконец, $C_8H_{12}PdCl_2$ [56] был получен из $(NH_4)_2[PdCl_4]$ и циклооктадиена-1,5 в водном растворе. При взаимодействии бутадиена с водными растворами хлорида меди(I) был выделен комплекс $C_4H_6 \cdot 2CuCl \cdot 4H_2O$, содержащий наряду с молекулами олефина аквогруппы.

в) В органических средах

Спирты, ацетон и ледяная уксусная кислота являются подходящими растворителями для получения ди- и олигоолефиногалогенокомплексов металлов. Например, $Na_2[PdCl_4]$ реагирует с норборнадиеном в метаноле [8] и с циклооктадиеном-1,5 или дициклопентадиеном в ацетоне [56].

$$Na_2[PdCl_4] + \text{Диен} \longrightarrow \text{Диен}\,PdCl_2 + 2NaCl$$
$$(\text{Диен} = \text{нор-}C_7H_8,\ 1{,}5\text{-}C_8H_{12},\ C_{10}H_{12}).$$

Аналогичные платиновые комплексы образуются в пропиловом или изопропиловом спирте:

$$M_2[PtCl_4] + \text{Диен} \longrightarrow \text{Диен}\,PtCl_2 + 2MCl$$
$$(M = Na, K;\ \text{Диен} = 1{,}5\text{-}C_6H_{10}\ [55],\ 1{,}5\text{-}C_8H_{12}\ [55],$$
$$C_{10}H_{12}\ [55, 244],\ C_{10}H_{16}\ [55]).$$

α-$C_{10}H_{16}PtCl_2$ [59] и нор-$C_7H_8PtCl_2$ [5] могут быть получены при встряхивании $PtCl_4$ с дипентеном или норборнадиеном в ледяной уксусной кислоте. $RhCl_3$ взаимодействует в этиловом спирте с норборнадиеном [5], циклооктадиеном-1,5 [57, 58], циклооктатетраеном [5] и дициклопентадиеном [58] с образованием димера [оленRhCl]$_2$, а RuX_3 в тех же условиях дает с норборнадиеном [5] (и циклооктадиеном-1,5 [27]) [нор-$C_7H_8RuX_2]_n$ (и $[C_8H_{12}RuX_2]_n$), где X=Cl, Br, I. Аддукты нитрата серебра с олигоолефинами, например циклооктатриеном-1,3,5 и циклооктатриеном-1,3,6 [74, 270], замещенными циклооктатетраенами [71, 75—77] и димерами циклооктатетраена [268], также получают при использовании в качестве растворителя этилового спирта. Очень чувствительные к влаге аддукты $C_5H_6 \cdot AgBF_4$ [393], $C_5H_6 \cdot AgClO_4$ [405], $C_6H_8 \cdot AgBF_4$ [393] и $C_8H_{12} \cdot 2AuCl$ [458] были получены в апротонных растворителях, таких, как диэтиловый эфир и бензол.

Б. Реакции замещения

В 1938 г. Хараш [277] предложил очень удачный общий метод получения моноолефиновых комплексов палладия, из $[(C_6H_5CN)_2PdCl_2]$ путем замещения бензонитрильной группы моноолефиновым лигандом. Позднее было осуществлено замещение бензонитрильной группы ди- и олигоолефинами.

$$[(C_6H_5CN)_2PdCl_2] + \text{Олен} \longrightarrow \text{Олен}\,PdCl_2 + 2C_6H_5CN$$
$$(\text{Олен} = 1{,}5\text{-}C_6H_{10}\ [260],\ \text{нор-}C_7H_8\ [5, 8, 20],\ 1{,}5\text{-}C_8H_{12}\ [56],\ C_8H_8\ [187],$$
$$C_{10}H_{12}\ [56],\ 1{,}5{,}9\text{-}C_{12}H_{18}\ [483],$$

замещенные трицикло$[4,2,2,0^{2,5}]$декадиены-3,9 и

трицикло$[4,2,2,0^{2,5}]$декатриены-3, 7, 9 [20]).

Ди- и олигоолефины могут также замещать менее прочно связываемый этилен.

$$[C_2H_4PtCl_2]_2 + 2\text{Олен} \longrightarrow 2\text{Олен}PtCl_2 + 2C_2H_4$$
$$(\text{Олен} = C_4H_6\ [385],\ C_7H_8\ [8, 482],\ C_{10}H_{16}\ [59])$$

или

$$H[C_2H_4PtCl_3] + \text{нор-}C_7H_8 \longrightarrow \text{нор-}C_7H_8PtCl_2 + C_2H_4 + HCl\ [8].$$

В некоторых случаях группа CO замещается еще более легко.

$$[Rh(CO)_2Cl]_2 + 2\text{Олен} \longrightarrow [\text{Олен}\,RhCl]_2 + 4CO$$
$$(\text{Олен} = 1{,}5\text{-}C_8H_{12},\ C_8H_8\ [58])$$

или

$$Pd(CO)Cl_2 + \text{Олен} \longrightarrow \text{Олен}\,PdCl_2 + CO$$
$$(\text{Олен} = \text{нор-}C_7H_8,\ 1{,}5\text{-}C_8H_{12},\ C_{18}H_{24}\ [164]).$$

Вследствие сильного трансвлияния олефиновых лигандов в некоторых ди- и олигоолефиновых хлорокомплексах металлов возможен обмен координированного атома Cl на Br или I, как, например, при получении дибромо- и дииододициклопентадиенплатины [55]:

$$C_{10}H_{12}PtCl_2 + 2MX \longrightarrow C_{10}H_{12}PtX_2 + 2MCl$$
$$(MX = LiBr,\ NaI).$$

2. (Олен)$_m$MX$_n$L$_x$

В многоядерных ди- и олигоолефиновых галогенокомплексах металлов общей формулы [оленRhCl]$_2$ (олен = нор-C_7H_8 [5], C_8H_8 [5], 1,5-C_8H_{12} [57, 58], $C_{10}H_{12}$ [58]) или [оленRuCl$_2$]$_n$ (олен = = нор-C_7H_8 [5], C_8H_8 [27], 1,5-C_8H_{12} [27]) галогеновые мостики могут легко разрушаться под действием таких нейтральных лигандов, обладающих сильными электронодонорными свойствами, как например, амины, фосфины, арсины или стибины. Например,

$$[\text{нор-}C_7H_8RhCl]_2 + 2L \longrightarrow 2\,[\text{нор-}C_7H_8RhClL]$$

(L = *n*-толуидин (*n*-тол), $P(C_6H_5)_3$, $(C_6H_5)_2PCH_3$, $As(C_6H_5)_3$, $Sb(C_6H_5)_3$ [28])

или

$$[\text{нор-}C_7H_8RuCl_2]_n + 2n\ n\text{-тол} \longrightarrow n\,[\text{нор-}C_7H_8(n\text{-тол})_2RuCl_2]\ [5].$$

Координационные числа 4 или 6 остаются при этом без изменения.

3. (Олен)$_m$M(CO)$_n$

Для получения этих соединений в качестве основного исходного вещества используют карбонилы металлов, так как они реагируют с олефинами в самых разнообразных условиях. Бутадиентрикарбонилжелезо [361] было получено в 1930 г. в жестких условиях под давлением:

$$C_4H_6 + Fe(CO)_5 \longrightarrow C_4H_6Fe(CO)_3 + 2CO$$

С тех пор этот метод использовался для получения аналогичных комплексов типа [оленFe(CO)$_3$], например 1,3-C_6H_8 [218], 1,3-C_6F_8 [243, 411], 1,3-C_7H_{10} [195], 1,5-C_8H_{12} [195], 1,5,9-$C_{12}H_{18}$ [195], замещенных циклопентадиенонов [414], тиофендиоксидов [414] и пентафенилциклопентадиена [476].

Обычно ди- и олигоолефины могут реагировать с карбонилами металлов в нормальных условиях. Преимущество проведения реакций в открытой системе состоит в первую очередь в том, что освобождающаяся в реакции замещения окись углерода может удаляться и равновесие

$$m\ \text{Олен} + M(CO)_x \rightleftarrows (\text{Олен})_m\,M(CO)_n + (x-n)\,CO$$

будет смещаться вправо. В качестве растворителей удобно применять высококипящие углеводороды, так как в большинстве случаев реакция протекает только при повышенных температу-

рах. В этих условиях были получены следующие типы соединений:

[оленFe(CO)$_3$]	(олен = 1,3-дигидромезитилен [286]; нор-C_7H_8 [31, 45, 212, 353]; C_7H_8 [45, 47]; тропон [251, 283, 416]; 1,3-C_7H_{10} [92]; 1,5-C_8H_{12} [286, 316]; C_8H_8 [314, 317, 337, 360]; бицикло[4,2,0]октадиен-2,4 [158, 318, 324]; циклооктатриен-1,3,5 [318, 324, 341]; циклооктатриен-1,3,5-он [283]; замещенный бицикло[2,2,2]октатриен-2,5,7 [279]; бицикло[4,3,0]нонатриен-2,4,8 [290]; 1-винилциклогексен-3 [44]; изопрен [286]; 1,4-дифенилбутадиен [49, 313]; пентадиен-1,3 [286]; замещенные пентадиены-1,3 [286]; гексатриены-1,3,5 [335, 447]; 2,6-диметилоктатриен-2,4,6 [286]; замещенные циклопентадиеноны [366, 368, 414, 437]; пентафенилфосфол [37, 38]; 1-винилнафталин [494]; тетрафенилаллен [503]; 1,1′-бициклоалкенилы [493]),
[оленFe(CO)$_4$]	(олен = C_4H_6 [333]; гексатриен-1,3,5 [335]),
[оленFe$_2$(CO)$_6$]	(олен = C_8H_8 [314, 317, 337, 360]; циклооктатриен-1,3,5 [283]; циклооктатриен-1,3,5-он [283]; винилциклогептатриен-1,3,5 [291]; *n*- и *м*-дивинилбензол [313]; аценафтилен [290]),
[оленFe$_2$(CO)$_8$]	(олен = C_4H_6 [333]; гексатриен-1,3,5 [335]),
[(олен)$_2$Co$_2$(CO)$_4$]	(олен = C_4H_6 [145]; изопрен [297]; 2,3-диметилбутадиен [444]; 1,3-C_6H_8 [443, 444]; нор-C_7H_8 [443, 444]; C_8H_{10} [156]),
[оленCo$_2$(CO)$_6$]	(олен = 2,3-диметилбутадиен [444], нор-C_7H_8 [443, 444]),
[оленM(CO)$_3$]	(M = Cr, Mo, W; олен = C_7H_8 [2, 3, 26, 395], замещенные циклогептатриены-1,3,5 [2, 26], C_8H_{10} [155, 158], 5,6-диметиленбицикло[2,2,1]гептен-2 [291], бицикло[4,3,0]нонатриен-2,4,8 [289, 290]),
[оленM(CO)$_4$]	(M = Cr, Mo, W; олен = нор-C_7H_8 [26, 353], 1,5-C_8H_{12} [26, 27, 139, 315], замещенный бицикло[2,2,2]октатриен-2,5,7 [279], диметилдивинилсилан [316], бицикло[2,2,3]октадиен-2,5 [26], замещенные трицикло[4,2,2,0^{2,5}]декадиены-3,9 [20]),
[(олен)$_2$M(CO)$_2$]	(M = Cr, Mo, W; олен = C_4H_6 [144], 1,3-C_6H_8 [140], C_8H_{10} [155, 158], тетрафенилциклопентадиенон [414]).

Последние несколько лет широко применялось индуцирование реакций ди- и олигоолефинов с карбонилами металлов путем облучения ультрафиолетовым светом. Механизм этих реакций фотохимического замещения изучался Стромайером и сотр. [396, 397, 515]. Согласно представлениям этих авторов, карбонил металла, поглощая квант энергии излучения, переходит в возбужденное состояние с очень коротким временем жизни и затем быстро разрушается с потерей CO-группы. Оставшийся, очень реакционноспособный фрагмент, у которого на одну группу CO меньше, чем у исходного карбонила, имеет свободное координационное место, куда может быть присоединена молекула олефина. Так как выделяющаяся окись углерода может вести себя как донор, необходимо использовать избыток олефина и удалять CO из сферы реакции. Вопрос о том, является ли в отсутствие ультрафиолетового облучения (при получении ди- и олигоолефиновых карбонилкомплексов металлов) стадия диссоциации карбонила металла

$$M(CO)_x \longrightarrow M(CO)_{x-1} + CO$$

первой ступенью реакции, остается открытым. В равной мере справедливо предположение, что в результате протекающей вначале бимолекулярной реакции образуется переходное «сверхкомплексное» соединение [345] типа олен···$M(CO)_x$, которое с выделением CO дает карбонилолефиновый комплекс металла.

При применении облучения скорость реакции возрастает, что дает во многих случаях существенные преимущества. Прежде всего это исключает необходимость подвергать вещества воздействию высоких температур, и если подобрать подходящий растворитель, то температура реакции может быть достаточно низкой. Склонность олефиновых систем к полимеризации таким образом подавляется, и это облегчает работу. При действии ультрафиолетового облучения были получены $C_6H_8Fe(CO)_3$ [173], 1,5-$C_8H_{12}Fe(CO)_3$ [286], $C_8H_8Fe(CO)_3$ [337, 360], $C_8H_8Fe_2(CO)_6$ [337, 360], $C_8H_7C_6H_5Fe(CO)_3$ [340], $C_8H_7C_6H_5Fe_2(CO)_6$ [340], бицикло[4, 2, 0]октадиен-2, 4-$Fe(CO)_3$ [341], изопрен-$Fe(CO)_3$ [286], 1, 2, 3, 4-тетрафенилбутадиен-$Fe(CO)_3$ [368], $(C_4H_6)_2Co_2(CO)_4$ [145], $(C_4H_6)_2Mo(CO)_2$ [144] и $C_5F_6Fe_2(CO)_8$ [454].

Ди- и олигоолефиновые карбонилкомплексы металла можно также получить с помощью реакций внутрисферного замещения. Например, трикарбонилциклогептатриен-1, 3, 5-вольфрам был получен с хорошим выходом из тетракарбонилциклооктадиен-1, 5-вольфрама

$$C_8H_{12}W(CO)_4 + C_7H_8 \longrightarrow C_7H_8W(CO)_3 + C_8H_{12} + CO$$

Диолефины типа бутадиена или циклогексадиена-1, 3 замещают шестичленные ароматические кольца; так, например,

$(C_6H_8)_2M(CO)_2$ (где M = Cr, Mo) был получен из $C_6H_3(CH_3)_3M(CO)_3$ и 1, 3-C_6H_8 [239], а $(C_4H_6)_2Mo(CO)_2$ — из $C_6H_3(CH_3)_3Mo(CO)_3$ и C_4H_6 [144, 239].

В работах Реппе, а также Штернберга и Хюбеля по изучению реакций карбонилов металлов с алкинами приведен материал по синтезу многочисленных новых ди- и олигоолефиновых комплексов металлов, содержащих в качестве лигандов, например, тетрафенилциклобутадиен, циклопентадиенон, замещенные циклопентадиеноны, дурохинон или тропон. Тип образующейся лигандной системы зависит от характера алкина. Первая ступень этой реакции, которая индуцируется нагреванием или облучением, по-видимому, и здесь состоит в образовании реакционноспособного неустойчивого карбонильного фрагмента, который быстро реагирует с алкином. Присутствующая в реакционной системе CO, образующаяся в результате расщепления карбонила металла, обычно вступает в виде кетогруппы в образующиеся олефиновые циклы.

4. (Олен)$_m$M(CO)$_{n-1}$L

В некоторых случаях можно провести замещение CO-группы в соединениях типа (олен)$_m$M(CO)$_n$, используя лиганды с сильными электронодонорными свойствами:

$$(\text{Олен})_m M(CO)_n + L \longrightarrow (\text{Олен})_m M(CO)_{n-1} L + CO.$$

Тризамещенные фосфины, арсины или стибины с успехом могут применяться в качестве лиганда L, например, для получения

$(C_5H_4O)Fe(CO)_2P(C_6H_5)_3$ [420],
$(C_5(C_6H_5)_4O)Fe(CO)_2P(C_6H_5)_3$ [414],
$[C_5(C_6H_5)_4O]Fe(CO)_2P(OC_6H_5)_3$ [414],
$[C_5(CF_3)_4O]Fe(CO)_2P(C_6H_5)_3$ [36],
$(C_7H_6O)Fe(CO)_2P(C_6H_5)_3$ [416],
$(C_7H_8O)Fe(CO)_2P(C_6H_5)_3$ [416], $C_8H_8Fe(CO)_2As(C_6H_5)_3$ [317], $C_8H_8Fe(CO)_2Sb(C_6H_5)_3$ [317], $C_4H_6Fe(CO)_2PC_6H_5(OR)_2$ [343].

5. (Диен)MC$_5$H$_5$(CO)$_n$

Описаны нейтральные циклопентадиенилдиолефиновые комплексы карбонилов V, Mn, Co и Re. В то время как $C_5H_6ReC_5H_5(CO)_2$ получен [169, 214] непосредственно взаимодействием CO с $(C_5H_5)_2ReH$ под давлением, комплексы ванадия, кобальта и марганца могут быть получены при

взаимодействии диолефинов с соответствующими циклопентадиенилпроизводными карбонилов металлов. $C_5H_5V(CO)_4$ реагирует, образуя продукт только одного типа

$$C_5H_5V(CO)_4 + \text{Диен} \longrightarrow \text{Диен } VC_5H_5(CO)_2 + 2CO$$
(Диен = C_4H_6, 2,3-диметилбутадиен, 1,3-C_6H_8 [144]).

Однако при замещении в $C_5H_5Mn(CO)_3$ возможны три основных направления реакции.

а) $C_5H_5Mn(CO)_3 + \text{Диен} \longrightarrow \text{Диен } MnC_5H_5(CO) + 2CO$
(Диен = C_4H_6 [142, 144]).

б) $C_5H_5Mn(CO)_3 + \text{Диен} \longrightarrow \text{Диен } MnC_5H_5(CO)_2 + CO$
(Диен = 1,3-C_8H_8 [141, 142], нор-C_7H_8 [142, 239], $C_{10}H_{12}$ [142]),

в) $2C_5H_5Mn(CO)_3 + \text{Диен} \longrightarrow \text{Диен } [C_5H_5Mn(CO)_2]_2 + 2CO$
(Диен = 1,3-C_6H_8 [141, 142], нор-C_7H_8 [142], 1,5-C_8H_{12} [142, 239]).

Характер получающихся комплексов марганца зависит от природы используемого диолефина и условий проведения реакции.

Так, $C_5H_5Co(CO)_2$ реагирует в основном с диолефинами с образованием диеновых комплексов циклопентадиенилкобальта, причем наблюдается полное замещение CO-групп; гексафторциклопентадиен под действием ультрафиолетового облучения реагирует с $C_5H_5Co(CO)_2$ с образованием $C_5F_6CoC_5H_5(CO)$ [454]. Диолефин здесь присутствует как монодентатный лиганд. Катион дикарбонилциклопентадиенилдиолефинжелезо был недавно получен вполне доступным методом [133]. Эта реакция протекает через стадию образования высокореакционноспособного координационноненасыщенного промежуточного соединения, которое получается в результате отщепления σ-связанного лиганда, например галогена, если в реакцию вступают галогенокарбонильные или галогенокарбонилциклопентадиенильные комплексы металлов. Олефин занимает, таким образом, свободное координационное место.

Например, исходя из $C_5H_5Fe(CO)_2Br$ были получены устойчивые соли комплексных катионов в соответствии со схемой

$$C_5H_5Fe(CO)_2Br + \text{Диен} \xrightarrow{Ac} [\text{Диен } FeC_5H_5(CO)_2]^+ + Br^-$$
(Диен = C_4H_6, 1,3-C_8H_8; Ac = акцептор типа $ZnCl_2$, $AlCl_3$) [134].

Аналогичный ион $[C_5H_6FeC_5C_5(CO)_2]^+$ получен [209] протонизацией π-$C_5H_5Fe(CO)_2$-σ-C_5H_5.

6. (Олен)MC_nH_n

В эту группу входят нейтральные комплексы (олен)MC_5H_5 (M=Co, Rh, Ir, Cr), (олен)MC_6H_5 (M=Fe, Ru, Os) и катионы $[C_7H_8VC_7H_7]^+$, $[C_8H_{12}PdC_5H_5]^+$ и $[C_4(C_6H_5)_4MC_5H_5]^+$ (M=Ni, Pd).

Интересны следующие методы получения.

а) Действие ди- или олигоолефина на дикарбонилциклопентадиенилкобальт:

$$C_5H_5Co(CO)_2 + \text{Олен} \longrightarrow C_5H_5Co(\text{Олен}) + 2CO$$
(Олен = 2,3-диметилбутадиен [195], 1,3-C_6H_8 [195, 292], нор-C_7H_8 [292], 1,5-C_8H_{12} [292, 338, 339, 342], бицикло [4,2,0] октадиен-2,4 [292, 324], циклооктатриен-1,3,5 [324, 342], C_8H_8 [186, 338, 342]; замещенные бицикло [2,2,2] октатриены-2,5,7 [279])

или на дикарбонилциклопентадиенилродий

$$C_5H_5Rh(CO)_2 + \text{Олен} \longrightarrow C_5H_5Rh(\text{Олен}) + 2CO$$
(Олен = 2,3-диметилбутадиен [33], 1,3-C_6H_8 [33], C_8H_8 [97, 98]).

Кроме того, циклооктатетраен реагирует с $C_5H_5Co(CO)_2$ и $C_5H_5Rh(CO)_2$, образуя двухъядерные комплексы μ-циклооктатетраен-*бис*-(циклопентадиенил)диметалл [40, 186]. В большинстве этих реакций использование ультрафиолетового облучения способствует повышению выхода.

Алкины типа $C_2(C_6H_5)_2$, $C_2(CH_3)_2$ [319] или $C_2(CF_3)_2$ [36, 464] также реагируют с $C_5H_5Co(CO)_2$ и $C_5H_5Rh(CO)_2$ с образованием циклопентадиенилциклопентадиенон- и циклопентадиенилциклобутадиеновых комплексов металлов. Представитель последнего типа соединений $C_5H_5CoC_4(C_6H_5)_4$ можно также получить из $C_5H_5CoC_5H_6$ или $C_5H_5CoC_8H_{12}$ и дифенилацетилена [336, 339].

б) Взаимодействие безводных хлоридов металла в полярных растворителях типа тетрагидрофурана или диметилового эфира этиленгликоля с циклопентадиенидом натрия и избытком диолефина, как, например, получение $C_5H_5RhC_5H_6$ и $C_5H_5IrC_5H_6$ [170, 171].

в) Действие алкильных реактивов Гриньяра на галогеноциклопентадиенильные комплексы металлов в присутствии олигоолефина под действием УФ-облучения. Комплексные соединения циклопентадиенилциклогептатриен-1, 3, 5-хрома и циклопентадиенилциклооктатриен-1, 3, 5-хрома, полученные этим методом, вероятно, образуются по реакции [150]:

$$C_5H_5CrCl_2 \cdot \text{ТГФ} + 2\textit{изо}\text{-}C_3H_7MgBr \xrightarrow{(C_2H_5)_2O} C_5H_5Cr(\textit{изо}\text{-}C_3H_7)_2 \cdot O(C_2H_5)_2 + \text{ТГФ} + 2MgBrCl,$$

$$C_5H_5Cr(\textit{изо}\text{-}C_3H_7)_2 \cdot O(C_2H_5)_2 + \text{Олен} \xrightarrow{\text{УФ-облучение}} C_5H_5Cr(\text{Олен}) + C_3H_8 + C_3H_6 + (C_2H_5)_2O$$

г) Взаимодействие димерного галогенодиолефинового комплекса металла с циклопентадиенидом натрия, например:

$$[C_8H_{12}RhCl]_2 + 2NaC_5H_5 \longrightarrow 2C_5H_5RhC_8H_{12} + 2NaCl \text{ [57, 58]}$$

и

$$[C_8H_{12}IrHCl_2]_2 + 4NaC_5H_5 \longrightarrow 2C_5H_5IrC_8H_{12} + 4NaCl + 2C_5H_6 \text{ [508]}.$$

д) Восстановление катионов типа MR_2^+, где R—π-связанное ароматическое кольцо, с помощью $NaBH_4$ или $LiAlH_4$ [211], в которых, например, циклопентадиенильная группа превращается в циклопентадиеновую группу:

$$[M(C_5H_5)_2]^+ + H^- \longrightarrow C_5H_5MC_5H_6 \ (M = Co, Rh).$$

Аналогично $C_5H_4CH_3CoC_5H_5CH_3$ был получен [211] из $[Co(C_5H_4CH_3)_2]^+$, а $C_6H_8RuC_6H_6$ [266] — из $[Ru(C_6H_6)_2]^{2+}$. Нуклеофильное присоединение к катионам типа $[M(C_5H_5)_2]^+$ (M=Co, Rh) может быть также осуществлено с помощью арил- или алкиллития, замещенных или незамещенных циклопентадиенилов калия и с реактивами Гриньяра с образованием замещенных циклопентадиеновых комплексов в очень мягких условиях [10, 132, 143, 196]:

$$[M(C_5H_5)_2]^+ + R^- \longrightarrow C_5H_5MC_5H_5R \ (M = Co, Rh).$$

е) Взаимодействие дициклопентадиенилов металла типа $Co(C_5H_5)_2$ с галогеналкилами или ацилами:

$$2Co(C_5H_5)_2 + RX \longrightarrow [Co(C_5H_5)_2]X + C_5H_5Co(C_5H_5R)$$

$$(RX = CCl_4 \text{ [211, 274]},\ CH_3I \text{ [211]},\ CF_3I \text{ [211]},\ C_6H_5COCl \text{ [143]}).$$

ж) Переход циклопентадиенильной группы из карбонилциклопентадиенилжелеза в комплексы кобальта, никеля и палладия [490]:

$$C_4(C_6H_5)_4Co(CO)_2Br + C_5H_5Fe(CO)_2X \longrightarrow C_4(C_6H_5)_4CoC_5H_5,$$

$$C_4(C_6H_5)_4NiBr_2 + C_5H_5Fe(CO)_2Br \longrightarrow [C_4(C_6H_5)_4NiC_5H_5]^+ FeBr_4^-,$$

$$C_4(C_6H_5)_4PdBr_2 + C_5H_5Fe(CO)_2X \longrightarrow [C_4(C_6H_5)_4PdC_5H_5]^+ FeBr_4^-,$$

$$C_8H_{12}PdBr_2 + C_5H_5Fe(CO)_2X \longrightarrow [C_8H_{12}PdC_5H_5]^+ FeBr_4^-,$$

$$(X = Br,\ C_5H_5Fe(CO)_2)$$

7. (Олен)$_m$M

До недавнего времени из комплексов металлов, содержащих в качестве лигандов только олефины, были известны лишь комплексные соединения никеля. Циклододекатриен-1,5,9-никель, образующийся при взаимодействии ацетилацетоната никеля, циклододекатриена-1,5,9 и катализатора Циглера, относится к группе координационно ненасыщенных соединений; он легко реагирует с циклооктадиеном-1,5 или циклооктатетраеном, образуя *бис*-(циклооктадиен-1,5)никель(0) и циклооктатетраенникель(0):

$$NiC_{12}H_{18} + m\ \text{Олен} \longrightarrow Ni(\text{Олен})_m + C_{12}H_{18}$$

$$(\text{Олен} = 1{,}5\text{-}C_8H_{12},\ C_8H_8;\ m = 1, 2) \text{ [428, 429]}.$$

Замещение всех четырех групп CO в тетракарбонилникеле ди- и олигоолефинами до сих пор осуществлено лишь в случае тетрафенилциклопентадиенона [414], дурохинона [374, 375] или смеси замещенных хинонов с ди- или олигоолефинами [375—378]. Получение смешанных олефинхинонсодержащих комплексов никеля может также проводиться путем реакций внутрисферного замещения, например:

$$Ni(DQ)_2 + C_8H_{12} \longrightarrow (DQ)NiC_8H_{12} + DQ \text{ [376]}$$

или

$$Ni(C_8H_{12})_2 + DQ \longrightarrow (DQ)NiC_8H_{12} + C_8H_{12} \text{ [370]}.$$

$$(DQ = \text{Дурохинон}).$$

При изучении механизма новых реакций, приводящих к получению дибензолхрома [153], были также получены комплексы железа [149, 151, 152], рутения [151] и осмия [151], содержащие в качестве лигандов только олефины. В этих синтезах алкилкомплексы металлов, получаемые из галогенидов металла и алкильных реактивов Гриньяра при низких температурах, разрушались предпочтительно ультрафиолетовым облучением в присутствии ди- и олигоолефинов. Однако при этом не было установлено, имеет ли образующееся при этом промежуточное соединение характер иона или радикала [330a]. Последовательность реакций, протекающих в этом интересном и широко применимом методе, может быть изображена схемой

$$MX_n + nRCH_2CH_2MgX \xrightarrow{(C_2H_5)_2O} M(RCH_2CH_2)_n \cdot m(C_2H_5)_2O + nMgX_2,$$

$$M(RCH_2CH_2)_n \cdot m(C_2H_5)_2O + x\ \text{Олен} \xrightarrow{\text{УФ-облучение}} M(\text{Олен})_x +$$

$$+ \frac{n}{2} RCH_2CH_3 + \frac{n}{2} RCH{=}CH_2 + m(C_2H_5)_2O.$$

IV

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПРЕПАРАТИВНЫХ ДАННЫХ

1. Циклобутадиеновые комплексы металлов

С момента появления классической работы Вильштетера и Шмеделя [438] в 1905 г. проблема существования циклобутадиена и его производных привлекла внимание широкого круга химиков, как экспериментаторов, так и теоретиков. Химики, ставившие перед собой цель получить циклобутадиен и выделявшие вместо него бутадиен, приняли [19], что основной реакцией стабилизации C_4H_4 является присоединение двух атомов водорода; одновременное образование ацетилена рассматривалось как свидетельство образования циклобутадиена в качестве промежуточного продукта. Неустойчивость системы C_4H_4 объяснялась, как правило, влиянием электронных, а не стерических факторов, так как аналогичные напряженные молекулы, например циклобутан или циклопропан, относительно легко доступны и совершенно стабильны.

В связи с этим циклобутадиен оказался одним из первых объектов, использованных для квантовомеханических расчетов [23]. Применение теории молекулярных орбит показало, что основное состояние молекулы — триплет, т. е. неустойчивая молекула является дирадикалом.

Исходя из этого Лонге-Хиггинс и Оргел [303] предположили в 1956 г., что циклобутадиен может быть стабилизирован в результате комплексообразования с подходящим переходным металлом. В результате был сделан вывод, что два неспаренных электрона, которые занимают дважды вырожденную несвязывающую e_g-орбиталь в C_4H_4, могут принимать участие в образовании ковалентной π-связи с металлом. Кроме того, металл может образовывать слабые координационные σ-связи в результате взаимодействия с a_{1u}-орбиталями цикла и слабые координационные σ-связи вследствие взаимодействия металла с a_{2u}-орбиталями цикла. Хотя циклобутадиен представляет атому металла 4 π-электрона и может поэтому формально рассматриваться как бидентатный лиганд, было постулировано существование плоских комплексов типа $C_4H_4M^{II}X_2$ и неплоских комплексов типа $C_4H_4M^0(CO)_2$ (M=Ni, Pd, Pt).

Это привело к выводу [303], что циклобутадиеновые комплексы металлов получали и раньше, но не идентифицировали как таковые. Так, Маковка [311], изучавший в 1908 г. ацетилениды, получил из раствора $PdCl_2$ и чистого ацетилена легкий коричневый порошок состава PdC_4H_5OCl, который в отличие от ацетиленида меди не взрывался. При сплавлении со щелочью и последующем разложении сплава серной кислотой появляется характерный запах масляной кислоты, поэтому первоначально была принята структура

$$H_3C—CH—CCl—CHO \quad (\text{CH и CCl связаны с } Pd)$$

Однако оказалось, что если исходить из химических свойств вещества, то его следует рассматривать как $C_4H_4PdCl(OH)$ — продукт гидролиза первоначально образующегося $C_4H_4PdCl_2$ [303]. Аналоги катиона $[C_4H_4AuCl_2]^+$ могут вызывать интенсивное окрашивание, появляющееся при пропускании ацетилена через раствор $AuCl_3$ [122]. Кроме того, в процессе синтеза циклооктатетраена по Реппе [363] из C_2H_2 с $Ni(CN)_2$ в качестве катализатора возможно образование промежуточного циклобутадиенового комплекса $C_4H_4Ni(CN)_2$, хотя современные исследования [371, 373] не подтверждают этой точки зрения.

Стабилизация C_4H_4 в результате комплексообразования, предсказанная теоретически, стимулировала развитие препаративной химии. Часто, например, при сополимеризации C_2H_2 и $C_2(CH_3)_2$ в присутствии $Ni(CO)_4/P(C_6H_5)_3$ [30] при взаимодействии мезитилмагнийбромида и $NiBr_2$ с дифенилацетиленом [403, 404] и при восстановлении 1,2-дибромбензоциклобутена с помощью Li/Hg в присутствии $Ni(CO)_4$ [14] приходилось допускать образование циклобутадиеновых комплексов никеля в качестве промежуточных продуктов. В 1959 г. двум группам ученых независимо друг от друга удалось выделить комплексы циклобутадиена с переходными металлами.

Криги и Шрёдер [87, 88] обрабатывали 3,4-дихлор-1,2,3,4-тетраметилциклобутен-1 $Ni(CO)_4$ в кипящем бензоле или эфире и получали с выходом 70—90% дихлоротетраметилциклобутадиенникель в виде красно-фиолетовых кристаллов. В более

$$C_4(CH_3)_4Cl_2 + Ni(CO)_4 \longrightarrow C_4(CH_3)_4NiCl_2 + 4\,CO$$

ранних работах сообщалось, что отщепление галогена от молекулы $C_4(CH_3)_4Cl_2$ с помощью Li/Hg приводило только к образованию димера тетраметилциклобутадиена [85].

Диамагнитный $C_4(CH_3)_4NiCl_2$ устойчив на воздухе и, более того, очень устойчив к нагреванию. При 12 *мм рт. ст.* разложение протекает только при температуре выше 210° с преобладающим

образованием жидкого углеводорода $C_{16}H_{24}$, в то время как при 185° и 0,001 *мм рт. ст.* продуктами разложения оказываются изомеры $C_{16}H_{24}$ и 1, 2, 3, 4-тетраметилбутадиен. Все эти соединения образуются, вероятно, из неустойчивого промежуточного тетраметилциклобутадиена. В присутствии палладия происходит присоединение ровно четырех атомов водорода, что подтверждает существование двух двойных связей. Вещество растворяется в хлороформе и метиленхлориде, растворы окрашены в фиолетовый цвет. Это вещество также легко растворимо в воде, водный раствор окрашен в кроваво-красный цвет и электропроводен. Это может быть связано с образованием комплексного иона типа $[C_4(CH_3)_4Ni(OH_2)_2]^{2+}$. Молекулярный вес, определенный криоскопически в бромоформе [88], почти в 10 раз больше рассчитанного для мономерной молекулы, т. е. вещество значительно ассоциировано. Это можно объяснить, принимая во внимание, что никель обладает только 16-электронной оболочкой и, следовательно, стремится достигнуть заполнения оболочки при ассоциации или в других условиях в результате присоединения одной молекулы трифенилфосфина [117].

В соответствии с результатами рентгеноструктурного исследования дихлоротетраметилциклобутадиенникель в твердом состоянии является димером (см. рис. 6) [116, 117]. Каждый атом никеля соединен с четырехчленным углеродным циклом (длина связи Ni—C 1,997—2,047 Å) и с тремя атомами Cl, два из которых образуют четырехчленное кольцо со вторым атомом никеля. Длина связи между Ni и мостиковым хлором, как и следовало ожидать, больше (2,343 и 2,349 Å соответственно), чем между никелем и концевым атомом хлора (2,256 Å). Хотя измерение длин связей C—C (1,41 и 1,45 Å) указывает на искажение прямоугольного цикла (форма «воздушного змея»), это искажение не может быть значительным, цикл остается плоским и приблизительно прямоугольным. Метильные группы несколько отклоняются от плоскости кольца и это, по-видимому, связано с их стерическим взаимодействием с атомами Cl. Симметрию атомов хлора относительно никеля можно сравнить с аналогичной симметрией CO-группы в $C_5H_5Mn(CO)_3$ и $C_6H_6Cr(CO)_3$.

Элементарная ячейка моноклинного $C_4(CH_3)_4NiCl_2$ имеет следующие параметры: $a = 16{,}01$, $b = 8{,}01$, $c = 16{,}45$ Å, $\beta = 111°5'$ и содержит 8 молекул. Группа симметрии $P2_1/n$. Аддукт $[C_4(CH_3)_4NiCl_2]_2 \cdot C_6H_6$, получаемый из бензольного раствора, также относится к моноклинной системе ($a = 8{,}311$, $b = 11{,}944$, $c = 12{,}715$ Å, $\beta = 103°2'$; группа симметрии $P2_1/c$); в этом случае элементарная ячейка содержит 4 молекулы комплекса и 2 молекулы бензола, причем последние расположены между кольцами C_4 и приблизительно им параллельны [116, 117].

Молекулярная структура, показанная на рис. 6, находится в соответствии со свойствами вещества. Так, в водном растворе наблюдается только один сигнал протонного резонанса [87, 88], и инфракрасные спектры относительно просты [88, 180]. Интенсивная линия при 1541 *см*$^{-1}$, появляющаяся вследствие образования координационных двойных связей, лежит исключительно высоко для π-связанной сопряженной системы. Положение максимумов в ультрафиолетовом спектре отчасти зависит от природы используемого растворителя; в водном растворе они появляются при 460, 295 и 230 *ммк* [88], а в растворе хлорофор-

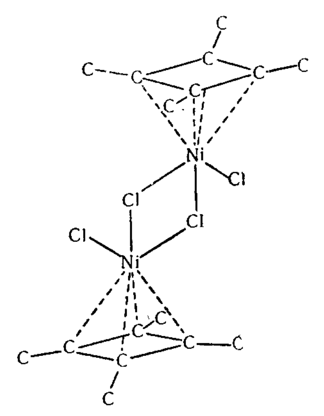


Рис. 6.

ма — при 503, 315 и 245 *ммк* [180]. Так как появление полос поглощения в исследуемой области можно отнести только за счет четырехчленного кольца или иона никеля, полосу при 503 *ммк* можно приписать электронным переходам в ионе никеля с координационным числом 4 или 5. Пик при 315 *ммк*, который также появляется в полученных циклобутадиеновых соединениях, возможно, обусловлен электронными переходами в кольце C_4, тогда как линия при 245 *ммк* может быть условно приписана переходу к низшему возбужденному состоянию тетраметилциклобутадиенового кольца [180].

Особенно следует остановиться на реакции между $C_4(CH_3)_4NiCl_2$ и циклопентадиенидом натрия, которая приводит к образованию красного вещества формулы $C_{18}H_{22}Ni$ [86]. По данным рентгеноструктурного анализа, это соединение является не циклобутадиеновым комплексом, а π-диенил-π-аллильным комплексом, и поэтому обсуждено оно будет в главе V.

Во время исследования взаимодействия дифенилацетилена и карбонила железа Хюбелю и сотр. [249] удалось получить

трикарбонилтетрафенилциклобутадиенжелезо $C_4(C_6H_5)_4Fe(CO)_3$. В то время как при 80—90° образуются только следы этого вещества, при повышении температуры до ~200° выход его значительно возрастает. Совершенно аналогично протекает взаимодействие $C_8H_8Fe(CO)_3$ с $C_2(C_6H_5)_2$; при 140° основной продукт реакции — $[C_2(C_6H_5)_2Fe_2(CO)_6]$, тогда как при ~190° в основном образуется $C_4(C_6H_5)_4Fe(CO)_3$. Температурная зависимость этих реакций приводит к предположению, что в основном

Рис. 7.

из двух молекул дифенилацетилена и одной молекулы металлсодержащего соединения образуются очень реакционноспособные промежуточные вещества типа *а*, *б* или *в* и что они могут быть стабилизированы в результате образования циклобутадиенового комплекса [336].

Как и $C_4(CH_3)_4NiCl_2$, ярко-желтый кристаллический $C_4(C_6H_5)_4Fe(CO)_3$ термически очень устойчив; он плавится при 234° и возгоняется в вакууме при температуре выше 180°. Восстановление $LiAlH_4$ приводит к получению с высоким выходом 1, 2, 3, 4-тетрафенилбутадиена, в то время как при действии натрия в жидком аммиаке образуется почти исключительно 1, 2, 3, 4-тетрафенилбутан [248].

Результаты рентгеноструктурного анализа [108] моноклинного $C_4(C_6H_5)_4Fe(CO)_3$ дают основание приписать ему структуру, показанную на рис. 7.

Плоское циклобутадиеновое кольцо имеет ось симметрии четвертого порядка, а три координированные CO-группы симметрично расположены относительно оси третьего порядка, проходящей через атом железа. ИК-спектры [180] содержат только две полосы CO-групп при 2033 и 1961 *см*$^{-1}$, что подтверждает высокую симметрию окружения. В аналогичном комплексе $C_4(C_6H_4Cl)_4Fe(CO)_3$ [247] полосы валентных колебаний CO-группы лежат при 2040 и 1977 *см*$^{-1}$. Ультрафиолетовый спектр раствора $C_4(C_6H_5)_4Fe(CO)_3$ в хлороформе содержит максимумы при 308 и 258 *ммк*, так же как и спектр $C_4(C_6H_4Cl)_4Fe(CO)_3$, характеризующийся двумя максимумами поглощения при 320 и 268 *ммк* [180].

Помимо $C_4(CH_3)_4NiCl_2$, были получены и другие представители этого типа соединений, предсказанного Лонге-Хиггинсом и Оргелом. Например, известны соединения типа $C_4R_4MX_2$, где C_4R_4 — тетрафенилциклобутадиен. $C_4(C_6H_5)_4NiBr_2$ [174] был получен следующим необычным способом:

При термическом разложении соединения II раствор становится зеленым, что можно объяснить присутствием дирадикалов типа

как требует теория для основного триплетного состояния циклобутадиена [175]. Этот зеленый раствор бурно реагирует со свободными радикалами, например молекулярным кислородом или окисью азота. В отсутствие радикалов соединение IV димеризуется, образуя углеводород $C_8(C_6H_5)_8$. Вначале предполагали, что это октафенилкубан [175, 178], однако более поздние рентгеноструктурные исследования показали, что он представляет собой октафенилциклооктатетраен [506, 516].

Синевато-черный кристаллический $C_4(C_6H_5)_4NiBr_2$, ЯМР-спектр которого в диметилсульфоксиде содержит только один сигнал протонного резонанса [174], устойчив до ~300° и только затем разлагается, образуя $NiBr_2$ и неисследованный углеводород. В водном диметилформамиде $C_4(C_6H_5)_4NiBr_2$ легко окис-

ляется нитритом натрия до $Ni(OH)_2$ и тетрафенилфурана [174], в то время как при обработке пербромидом бромгидрата пиридиния в основном образуется 3,4-дибромтетрафенилциклобутен [176, 177, 470]. При обработке растворов $C_4(C_6H_5)_4NiBr_2$ в диметилформамиде водным ацетатом натрия или едким натром образуется красное вещество, растворимое в эфире и не устойчивое на воздухе; возможно, что это тетрафенилциклобутадиеновый комплекс с ацетатом или гидроокисью никеля [174].

Очень интересные и хорошо изученные производные галогенотетрафенилциклобутадиенпалладия можно получать различными методами. Первоначально Малатеста и сотр. [312] использовали для этого реакцию $PdCl_2$ и дифенилацетилена в этиловом спирте, в результате которой наряду

Рис. 8.

с гексафенилбензолом образуется $[C_4(C_6H_5)_4(OC_2H_5)PdCl]_2$, реагирующий далее с HCl с образованием тетрафенилциклобутадиенового комплекса $C_4(C_6H_5)_4PdCl_2$. Промежуточное соединение $[C_4(C_6H_5)_4(OC_2H_5)PdCl]_2$, которое получается с лучшим выходом из $[(C_6H_5CN)_2PdCl_2]$ и $C_2(C_6H_5)_2$ в смеси этилового спирта с хлороформом [34, 35] или из Na_2PdCl_4 и $C_2(C_6H_5)_2$ в водном этиловом спирте [491], содержит, согласно данным рентгеноструктурного анализа [461], π-аллильное четырехчленное кольцо и будет поэтому рассмотрено более детально в главе V.

Если реакция между $[(C_6H_5CN)_2PdCl_2]$ и дифенилацетиленом протекает в смеси хлороформа и этилового спирта (3 : 1), первоначальным продуктом реакции является красно-коричневое твердое вещество состава $[(C_4(C_6H_5)_4)_2(PdCl_2)_3]$ [479]. Считают, что оно имет структуру, изображенную на рис. 8, которая полностью подтверждается исследованием инфракрасных спектров и изучением продуктов расщепления. Ультрафиолетовые спектры в метиленхлориде содержат максимумы при 245, 323 и 329 *ммк*. $[(C_4(C_6H_5)_4)_2(PdCl_2)_3]$ устойчив до 280° и реагирует с HCl в диметилформамиде с образованием $C_4(C_6H_5)_4PdCl_2$.

Прямое получение дихлоротетрафенилциклобутадиенпалладия можно осуществить, обрабатывая $PdCl_2$ дифенилацетиленом в спиртовом растворе соляной кислоты или в хлороформе, насыщенном HCl. Это соединение, свойства которого во многих

отношениях сходны со свойствами C_4R_4-содержащего комплекса никеля, устойчиво термически и очень устойчиво к действию окислителей. Пиролиз в вакууме, как и восстановление $NaBH_4$ или $LiAlH_4$, приводит к получению исключительно 1,2,3,4-тетрафенилбутадиена [35, 521]. Действие фосфинов PR_3 ($R = C_6H_5$, OCH_3) на $C_4(C_6H_5)_4PdCl_2$ в кипящем бензоле приводит к образованию $(PR_3)_2PdCl_2$ и октафенилциклооктатетраена через стадию образования интенсивно окрашенного промежуточного соединения, по-видимому, дирадикала типа IVа или IVб, о которых уже говорилось выше; соответствующая реакция с *бис*-(дифенилфосфино)этаном протекает уже при комнатной температуре. IVа или IVб могут быть связаны в виде аддукта 1 : 1 в присутствии фенилацетиленкарбоксилата или циклопентадиена [69]. Окись углерода реагирует с $C_4(C_6H_5)_4PdCl_2$ при 70° и 200 *атм*, образуя тетрафенилциклопентенон и тетрафенилциклопентадиенон путем внедрения одной молекулы CO в циклобутадиеновый скелет [521]. Обработка $C_4(C_6H_5)_4PdCl_2$ или $[(C_4(C_6H_5)_4)_2(PdCl_2)_3]$ пиридином на воздухе дает $(C_5H_5N)_2PdCl_2$ и производные фурана, вероятно, вследствие окисления промежуточного тетрафенилциклобутадиена [479]. $C_4(C_6H_5)_4PdCl_2$, по-видимому, в твердом состоянии имеет полимерное строение, так как он совершенно нерастворим в воде и в большинстве органических растворителей; инфракрасный спектр его очень простой и очень напоминает ИК-спектр $C_4(C_6H_5)_4NiBr_2$. Соединения $C_4(C_6H_5)_4PdBr_2$ и $C_4(C_6H_5)_4PdI_2$ получают: 1) из $[C_4(C_6H_5)_4(OC_2H_5)PdCl]_2$ и соответствующей кислоты HX в спирте [521] или хлороформе [491] и 2) при реакции внутрисферного замещения между $C_4(C_6H_5)_4PdCl_2$ и LiBr или NaI в ацетоне [521].

В то время как каждый из приведенных выше методов синтеза циклобутадиеновых комплексов дает возможность синтезировать лишь одно определенное вещество, недавно разработанный общий способ позволяет получать циклобутадиеновые производные различных переходных металлов [307—309, 490, 492]. Исследуя химические свойства трех гомологов дихлоротетрафенилциклобутадиенпалладия, Мейтлис с сотрудниками наблюдали, что эти комплексы способны обмениваться циклическими лигандами с другими переходными металлами, особенно в реакциях с карбонилами металлов:

$$C_4(C_6H_5)_4PdX_2 + Fe(CO)_5 \longrightarrow C_4(C_6H_5)_4Fe(CO)_3 \quad (X = Br),$$
$$C_4(C_6H_5)_4PdX_2 + Ni(CO)_4 \longrightarrow C_4(C_6H_5)_4NiX_2 \quad (X = Br),$$
$$C_4(C_6H_5)_4PdX_2 + Co_2(CO)_8 \longrightarrow C_4(C_6H_5)_4Co(CO)_2X \quad (X = Br),$$
$$C_4(C_6H_5)_4PdX_2 + Mo(CO)_6 \longrightarrow [C_4(C_6H_5)_4Mo(CO)_3X]_2 \quad (X = Br, I),$$
$$C_4(C_6H_5)_4PdX_2 + [C_5H_5Mo(CO)_3]_2 \longrightarrow C_4(C_6H_5)_4MoC_5H_5(CO)X \quad (X = Cl).$$

$C_4(C_6H_5)_4PdBr_2$ также реагирует с $(PR_3)_2NiBr_2$ при этом происходит почти количественный обмен лигандами:

$$C_4(C_6H_5)_4PdBr_2 + (PR_3)_2NiBr_2 \longrightarrow C_4(C_6H_5)_4NiBr_2 + (PR_3)_2PdBr_2.$$

Следует отметить, что все эти реакции протекают в ароматических углеводородах, но не в циклогексане или в простых эфирах. Зависимость от природы применяемого растворителя можно объяснить тем, что тетрафенилциклобутадиен, по-видимому, образующийся как промежуточное вещество, растворим и устойчив в течение короткого времени только в ароматических углеводородах, но не в других растворителях [309].

Реакции внутрисферного замещения протекают при взаимодействии дигалогенотетрафенилциклобутадиенпалладия с циклопентадиенильными комплексами. Например, $C_4(C_6H_5)_4PdBr_2$ реагирует с $Co(C_5H_5)_2$ с образованием $C_5H_5CoC_4(C_6H_5)_4$ — желтого кристаллического вещества [307, 308], термически устойчивого до 360°.

Это соединение впервые было получено Накамурой и Хагихарой из $C_5H_5CoC_8H_8$ или $C_5H_5CoC_8H_{12}$ и дифенилацетилена в ксилоле [339] или из $C_5H_5CoC_5H_6$ и $C_2(C_6H_5)_2$ в толуоле [336]. Его также получают с хорошим выходом из $Co(C_5H_5)_2$ и дифенилацетилена [36]. Спектр ядерного магнитного резонанса $C_5H_5CoC_4(C_6H_5)_4$ показывает только один сигнал [36], обусловленный фенильным ядром, а ультрафиолетовый спектр в этиловом спирте имеет максимумы при 241, 257, 278 *ммк*, а также размытые полосы поглощения при 287, 295 и 400 *ммк* [339].

Передача циклопентадиенильной группы от циклопентадиенильного комплекса железа, например от $C_5H_5Fe(CO)_2Br$ или $[C_5H_5Fe(CO)_2]_2$, к никелю или палладию приводит к образованию ионных циклопентадиенилтетрафенилциклобутадиенпроизводных никеля и палладия формулы $[C_4(C_6H_5)_4MC_5H_5]FeBr_4$ (M=Ni, Pd) [490, 492]. При реакции $K_4Fe(CN)_6$ в среде $H_2O—CH_3Cl$ пурпурный парамагнитный $[C_4(C_6H_5)_4PdC_5H_5]FeBr_4$ превращается в оранжевый диамагнитный бромид $[C_4(C_6H_5)_4PdC_5H_5]Br$, который реагирует с HBr; в результате реакции образуется с выходом 80% $C_4(C_6H_5)_4PdBr_2$. При обработке этого соединения циклопентадиенидом натрия в тетрагидрофуране катион $[C_4(C_6H_5)_4PdC_5H_5]^+$ не образуется. Циклопентадиенильная группа $C_5H_5Fe(CO)_2Br$ и $[C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ может передаваться кобальту в реакции с $C_4(C_6H_5)_4Co(CO)_2Br$ при образовании $C_4(C_6H_5)_4CoC_5H_5$ [490, 492]. Аналогичная передача циклопентадиенильной и циклобутадиеновой групп происходит при реакции $[C_4(C_6H_5)_4PdC_5H_5]Br$ с $Co_2(CO)_8$ [490]:

$$[C_4(C_6H_5)_4PdC_5H_5]Br + Co_2(CO)_8 \longrightarrow C_4(C_6H_5)_4CoC_5H_5.$$

Димерный галогенотрикарбонилтетрафенилциклобутадиенмолибден, полученный из $Mo(CO)_6$ и $C_4(C_6H_5)_4PdX_2$ (X=Br, I), образует красные диамагнитные кристаллы, устойчивые до 280°. Его инфракрасный спектр содержит две частоты валентных колебаний CO при 2021 и 1974 $см^{-1}$ (для иодида) и 2026 и 1976 $см^{-1}$ (для хлорида); следовательно, структура с мостиковой карбонильной группой исключается. Так же обстоит дело с аналогичным оранжевым вольфрамовым комплексом $[C_4(C_6H_5)_4W(CO)_3Br]_2$ [309].

Следующие тетрафенилциклобутадиенмолибденовые комплексы состава

$$[C_4(C_6H_5)_4]_2Mo(CO)_2 \quad (I),$$
$$[C_4(C_6H_5)_4]_2[C_2(C_6H_5)_2]Mo_2(CO)_4 \quad (II),$$
$$[C_4(C_6H_5)_4][C_5(C_6H_5)_4O]Mo(CO)_2 \quad (III) \text{ и}$$
$$[C_4(C_6H_5)_4][C_2(C_6H_5)_2]_2Mo(CO) \quad (IV)$$

получают исходя из $Mo(CO)_6$ или (диглим)$Mo(CO)_3$ и дифенилацетилена [476]. В то время как реакция с $Mo(CO)_6$ протекает предпочтительно в бензоле под давлением при 160—170° и при этом с хорошим выходом образуются соединения I, II и III, (диглим)$Mo(CO)_3$ реагирует в кипящем бензоле, образуя IV и малые количества *бис*-(пентафенилциклопентадиенил)молибдена. Соединения I—IV также термически очень устойчивы (разрушаются при температуре выше 200°) и умеренно растворимы в органических растворителях. Реакции разложения, протекающие, например, при взаимодействии с $LiAlH_4$ или бромом, приводят к образованию в качестве основного продукта пятичленных циклов. Этот факт является весьма неожиданным, если рассматривать I—IV как циклобутадиеновые комплексы, но его можно объяснить, допустив существование гетероциклической системы, содержащей молибден в качестве гетероатома. Хюбель и Мереньи считают, однако, что некоторые другие свойства диамагнитных соединений I—IV, в частности инфракрасный спектр, более соответствуют циклобутадиеновой структуре. В I и III CO-группы находятся, вероятно, в *цис*-положении, так как в обоих спектрах имеются две полосы поглощения CO равной интенсивности в области колебаний связи металл—CO (I — 2004 и 1691 $см^{-1}$; III — 2012 и 1953 $см^{-1}$). Интенсивная линия при 1618 $см^{-1}$ отвечает колебаниям кетонной группы соединения III. Зеленое соединение II содержит, возможно, мостиковую дифенилацетиленовую группу, связывающую атомы металла, а также прямую связь металл—металл. Структура IV,

представляющего собой твердое фиолетовое вещество, мономерное в бензольном растворе, точно еще не установлена. Инфракрасный спектр его содержит полосу поглощения CO при 2024 $см^{-1}$, что указывает на отсутствие мостиковой связи металл—карбонил. Присутствие двух лигандов $C_2(C_6H_5)_2$, координированных у молибдена, может наводить на мысль о необычном координационном числе пять.

Рис. 9.

Многоядерные производные циклобутадиенкобальта образуются из $Hg[Co(CO)_4]_2$ и алкинов-1, например из фенилацетилена [296] (табл. 1). Сходство в строении этих соединений подтверждается сходством их инфракрасных спектров, а также аналогичным ходом реакции расщепления, например с бромом.

Реакции соединения А с восстановителями, например $LiAlH_4$, с дифенилацетиленом и окисью углерода, протекают аналогично описанным выше реакциям галогенотетрафенилциклобутадиенпалладия с образованием бутадиена, бензола и производных циклопентадиенона. Превращение соединения А в Б возможно с выделением $Hg[Co(CO)_4]_2$ (рис. 9). Вещество Б до некоторой степени растворимо в тетрагидрофуране и при продолжительном нагревании превращается в полимерный продукт В [296]. Карбонилтетраизопропилциклобутадиеновый комплекс кобальта, по-видимому, можно рассматривать как промежуточное соединение в реакции диизопропилацетилена с октакарбонилдикобальтом [450].

Заканчивая этот раздел, следует рассмотреть соединение, которое первоначально было принято за аддукт незамещенного циклобутадиена с нитратом серебра. Оно было выделено Аврамом, Марица и Неницеску [17] в 1959 г. в виде белых кристал-

Таблица 1

СОЕДИНЕНИЯ ДИФЕНИЛЦИКЛОБУТАДИЕНКАРБОНИЛКОБАЛЬТА

Соединения	Температура деструкции, °C	Частоты валентных колебаний CO-групп, $см^{-1}$			
$[Co_4Hg_2(CO)_{12}(C_4(C_6H_5)_2H_2)]$ (А)	120	2062	2037	2008	1961
$[Co_6Hg_3(CO)_{16}(C_4(C_6H_5)_2H_2)_2]$ (Б)	182	2075	2045	2012	1969
$[Co_2Hg(CO)_4(C_4(C_6H_5)_2H_2)]_n$ (В)	—	2075	2045	2016	1984

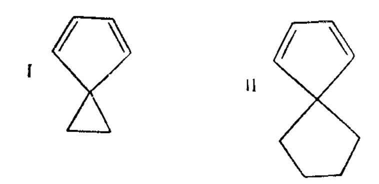
лов с т. пл. 140° при реакции 1,2,3,4-тетрабромциклобутана с амальгамой лития при встряхивании эфирного раствора с насыщенным водным раствором нитрата серебра. В последствии были получены [15] аналогичные аддукты с $AgClO_4$ и $AgBF_4$. Основываясь преимущественно на результатах исследования ИК-спектров, удалось установить строение различных соединений, в том числе и $[(C_4H_4Ag)X]_n$ [15, 193], которые сначала рассматривались как циклобутадиеновые комплексы. Это предположение было опровергнуто, так как при нагревании вещества с раствором NaCl образуется трициклооктадиен C_8H_8 [18]. Совсем недавно методом ЯМР было показано [16], что этот углеводород присутствует в исходном соединении с $AgNO_3$. В спектре ЯМР свежеприготовленного насыщенного раствора $AgClO_4$ и D_2O присутствуют две линии протонного резонанса при $\tau=2{,}74$ и 5,83, которые отнесены к четырем олефиновым и четырем третичным водородным атомам соответственно. При стоянии растворы трициклооктадиеновых комплексов медленно превращаются в циклооктатетраеновый комплекс серебра, ЯМР которого содержит единственный сигнал протонного резонанса и о структуре которого пока еще трудно что-либо сказать.

2. Циклопентадиеновые комплексы металлов

Образование циклопентадиенкарбонильных комплексов металлов в качестве промежуточных соединений при взаимодействии карбонилов металла с циклопентадиеном обсуждалось неоднократно [352]. Так, например, предполагалось, что при получении $[C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ из $Fe(CO)_5$ и C_5H_6 реакции протекают в следующей последовательности:

1. $C_5H_6 + Fe(CO)_5 \longrightarrow C_5H_6Fe(CO)_3 + 2CO,$
2. $C_5H_6Fe(CO)_3 \longrightarrow C_5H_5Fe(CO)_2H + CO,$
3. $2C_5H_5Fe(CO)_2H + C_5H_6 \longrightarrow [C_5H_5Fe(CO)_2]_2 + C_5H_8.$

Однако несмотря на многочисленные попытки из $Fe(CO)_5$ и C_5H_6 не удавалось выделить $C_5H_6Fe(CO)_3$; по-видимому, последний образуется при этой реакции в качестве промежуточного продукта, существование которого допускали по аналогии с другими производными диолефинтрикарбонилжелеза. Вместо него, как при взаимодействии $C_4H_6Fe(CO)_3$ с циклопентадиеном, образуется двухъядерный комплекс $[C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ [218]. Чтобы избежать потери водорода и перегруппировки циклопентадиена с образованием циклопентадиенильной группы, Халам и Посон [219] блокировали метиленовую группу циклопентадиена путем конденсации с образованием спиранов и обрабатывали эти бициклические диолефины I и II пентакарбонилжелезом:



Однако выделить замещенный трикарбонилциклопентадиенилжелезо оказалось невозможным. Спиро[2, 4]гептадиен-1, 3 (I) и $Fe(CO)_5$ образовывали полимерные продукты наряду с веществом, близким по составу к тетракарбонил-*бис*-(этилциклопентадиенил)дижелезу, в то время как спиро[4, 4]нонадиен-1, 3 (II) и $Fe(CO)_5$ давали тетракарбонил-*бис*-(тетрагидроинденил)дижелезо [219]. Образование π-комплексов с симметричным пятичленным кольцом и здесь определяет направление реакции.

Первый представитель класса соединений π-циклопентадиенметаллов $C_{10}H_{11}Re(CO)_2$ образуется при реакции $(C_5H_5)_2ReH$ и окиси углерода под давлением. Вначале это вещество рассматривалось как дикарбонилгидрид-π-циклопентадиенил-σ-циклопентадиенилрений [169], но после того как были описаны его спектры и изучены химические свойства, его стали рассматривать как дикарбонил-π-циклопентадиенил-π-циклопентадиенрений [214]. В соответствии с этим группа C_5H_6 присоединена к металлу только через одну из своих двойных связей, в то время как некоординированная двойная связь может быть обнаружена гидрированием или бромированием [214].

Структура, показанная на рис. 10, строго подтверждается исследованиями ЯМР-спектров. В спектрах отсутствуют сигналы в области колебаний М—Н и наблюдается некоторое сходство со спектрами π-$C_5H_5Fe(CO)_2$-σ-C_5H_5, т. е. с соединением

с одним π- и с одним σ-связанным циклопентадиенильным кольцом [214].

В соответствии с правилом об эффективном атомном номере предполагалось существование циклопентадиенилциклопентадиеновых комплексов Co, Rh и Ir, не содержащих дополнительных CO-групп. Соединения родия и иридия были получены при взаимодействии соответствующего безводного хлорида с большим избытком KC_5H_5 и C_5H_6 [170, 171]. Оранжевый

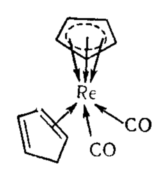


Рис. 10.

$C_5H_5RhC_5H_6$ и желтый $C_5H_5IrC_5H_6$ устойчивы на воздухе, возгоняются и легко растворяются в органических растворителях. Они могут быть окислены кислородом или H_2O_2 в кислом растворе до дициклопентадиенильных комплексов металлов катионного типа:

$$2C_5H_5MC_5H_6 + 2H_2O_2 + 2H^+ \longrightarrow 2\,[M(C_5H_5)_2]^+ + 4H_2O.$$

Превращение координационно связанного C_5H_6 в C_5H_5 медленно протекает также в 2 н. HCl [170].

Обратное превращение циклопентадиенильной группы в циклопентадиен в π-комплексе было впервые осуществлено Грином, Праттом и Уилкинсоном [211] при получении $C_5H_5RhC_5H_6$, $C_5H_5CoC_5H_6$ и дейтерированных и метилированных производных. С этой целью дициклопентадиенил- и *бис*-(метилциклопентадиенил)металл-катионы обрабатывали $NaBH_4$, $LiAlH_4$ или $LiAlD_4$, продукты реакции очень легко очищались хроматографически или с помощью возгонки. Достигаемый при этом выход был очень высок. При использовании амальгамы натрия, дитионита натрия или сплава Деварда восстановления не происходит, так как атака гидрид-иона является решающим моментом в указанном превращении [211]. В то же время незаряженный $Co(C_5H_5)_2$ можно легко восстановить амальгамой натрия с образованием циклопентадиенилциклопентадиенкобальта [124].

$C_5H_5CoC_5H_6$ образует винно-красные диамагнитные кристаллы, с т. пл. 98—99°, более летучие и менее устойчивые, чем соответствующие соединения Rh и Ir. $C_5H_5Co(C_5H_5D)$ также кристаллический продукт (т. пл. 78—79°), а $CH_3C_5H_4Co(C_5H_5CH_3)$ — темно-красное, неустойчивое масло. Под действием окисляющих

агентов или CCl_4 комплекс $C_5H_5CoC_5H_6$ превращается в очень устойчивый катион $[Co(C_5H_5)_2]^+$ [211]. Замещение диеновой группы в $C_5H_5CoC_5H_6$ возможно, например, при действии дифенилацетилена; причем в тетрагидрофуране при 65° образуется циклопентадиенил-1,2,3,4-тетрафенилбутадиенкобальт, а в толуоле при 110° образуется циклопентадиенилтетрафенилциклобутадиенкобальт [336].

В качестве исходных веществ при получении многочисленных производных $C_5H_5CoC_5H_6$, в которых атом Н метиленовой группы циклопентадиенового кольца заменен на заместитель R, были использованы $Co(C_5H_5)_2$ или катион $[Co(C_5H_5)_2]^+$. Так, $Co(C_5H_5)_2$ реагирует с ацил-, алкил- и фторалкилгалогенидами так же хорошо, как с CCl_4, в результате реакции образуются с хорошим выходом красные или красно-бурые вещества общей формулы $C_5H_5Co(1\text{-}RC_5H_5)$ [143, 211, 274]. Неожиданным образом взаимодействие $Co(C_5H_5)_2$ с тетрафторэтиленом приводит к образованию аналогичных двухъядерных комплексов, в которых лиганды — олефиновые циклы, вероятно, связаны посредством мостика $-CF_2-CF_2-$ [243, 412].

Нуклеофильное присоединение к катиону $[Co(C_5H_5)_2]^+$ с образованием комплексов $C_5H_5Co(1\text{-}RC_5H_5)$ протекает при взаимодействии с литийорганическими соединениями, с металлическими производными циклопентадиена и замещенных циклопентадиенов или с реактивами Гриньяра. Например, красный кристаллический циклопентадиенил-1-фенилциклопентадиенкобальт получен с практически количественным выходом из $[Co(C_5H_5)_2]ClO_4$ и фениллития в эфире [143] или тетрагидрофуране [196] (в последнем растворителе имеет место и замещение катиона $[Co(C_5H_5)_2]^+$, и нуклеофильное присоединение). Это соединение в настоящее время исследовано наиболее подробно; строение молекулы, определенное рентгенографически [64], изображено на рис. 11.

Становятся очевидными два чрезвычайно важных факта: 1) диеновое кольцо неплоское, а атом C_1 лежит под углом 36° к плоскости, в которой расположены четыре других атома углерода, длина связи $Co-C_1$ составляет 2,55 Å, что значительно больше среднего расстояния $Co-C_n (n=2-5)$, составляющего $2{,}01\pm0{,}03$ Å; 2) фенильная группа занимает *экзо*-положение по отношению к атому C_1.

Это последнее открытие было очень неожиданным в свете господствовавшего тогда мнения [211], что заместитель R у C_1 в соединениях $C_5H_5Co(1\text{-}RC_5H_5)$ занимает *эндо*-положение по отношению к атому металла. Это предположение основано на сравнениях инфракрасного спектра и спектра ЯМР, замещенного и незамещенного циклопентадиенилциклопентадиенового

комплексов. Интенсивные линии характеристических валентных колебаний CH-групп наблюдались, например, при ~2750 *см*$^{-1}$ в инфракрасном спектре *незамещенных* соединений ($C_5H_5CoC_5H_6$ 2742; $C_5H_5RhC_5H_6$ 2758; $C_5H_5IrC_5H_6$ 2762 *см*$^{-1}$). Такие исключительно низкие значения обусловлены, как полагали, присутствием атома водорода вблизи металла (*эндо*-водород), способного с ним взаимодействовать [211]. Считалось [436], что в результате ослабления связи С—Н атом водорода может мигрировать от одного кольца к другому, возможно, через переходное состояние, содержащее прямую связь М—Н и непараллельные C_5H_5-лиганды. Структура переходного соединения должна

Рис. 11.

была бы напоминать структуру дигидридов дициклопентадиенилмолибдена и дициклопентадиенилвольфрама. Вторая полоса поглощения группы CH при ~2950 *см*$^{-1}$ была приписана *экзо*-атому водорода метиленовой группы, и наблюдаемое по сравнению с полосой поглощения для *эндо* CH-связи различие (~200 *см*$^{-1}$) служило мерой различия в прочности двух связей CH [211].

В инфракрасных спектрах *замещенных* комплексов полосы поглощения CH-групп появляются не в области 2750 *см*$^{-1}$, а только в области более коротких волн порядка $\sim2900-2950$ *см*$^{-1}$ [143, 211, 240, 243]. И главным образом поэтому был сделан вывод, что заместители в этих соединениях находятся в *эндо*-положении. Результаты рентгеноструктурных исследований циклопентадиен-1-илфенилциклопентадиенкобальта не подтверждают этого вывода. Однако найденная структура не противоречит результатам исследования инфракрасных спектров, так как расстояние от металла до формально *эндо*-водородного атома у C_1 (рис. 11) очень велико ($\sim3{,}0$ Å) из-за ангулярного положения

СН-группы и взаимодействие Co···H_1, следовательно, невозможно. Черчилл и Мезон [64] исходили из того, что в незамещенных соединениях $C_5H_5MC_5H_6$ (M=Co, Rh, Ir) метиленовая группа может быть изогнута не от металла, а по направлению к нему, что приводит к взаимодействию Co···H и, следовательно, появлению полос валентных колебаний СН-группы при больших длинах волн. Эта точка зрения должна быть подтверждена рентгеноструктурными исследованиями.

Другие комплексы общей формулы $C_5H_5Co(1\text{-}RC_5H_5)$, по-видимому, имеют структуру, подобную той, которую приписывают циклопентадиенил-1-фенилциклопентадиенкобальту. Это предположение, в частности, подтверждается при сравнении ИК-спектров $C_5H_5Co(1\text{-}CCl_3C_5H_5)$ и $C_5H_5Co(1\text{-}C_6H_5COC_5H_5)$ с ИК-спектрами $C_5H_5Co(1\text{-}C_6H_5C_5H_5)$ в области частот валентных и маятниковых колебаний связей металл — цикл (см. табл. 2) [143].

Таблица 2

ЧАСТОТЫ ИК-ПОГЛОЩЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ОБЩЕЙ ФОРМУЛЫ $C_5H_5Co(1\text{-}RC_5H_5)$ ($см^{-1}$)

$C_5H_5Co(1\text{-}CCl_3C_5H_5)$	623	599	504	473	429
$C_5H_5Co(1\text{-}C_6H_5COC_5H_5)$	593	579	518	477	427
$C_5H_5Co(1\text{-}C_6H_5C_5H_5)$	609	591	512	466	419

Интерпретация спектров ЯМР $C_5H_5MC_5H_6$ и $C_5H_5M(1\text{-}RC_5H_5)$ близко соответствует интерпретации инфракрасных спектров. Как было найдено, в величинах химических сдвигов сигналов протонного резонанса двух метиленовых водородных атомов в $C_5H_5CoC_5H_6$ и $C_5H_5RhC_5H_6$ наблюдается существенное различие. Благодаря их взаимному сопряжению оба сигнала появляются в виде дублетов. Линия, соответствующая более высоким значениям поля, была приписана более сильно экранированному атому водорода, т. е. *эндо*-атому; отсутствие таких линий в спектре ЯМР соединений $C_5H_5Co(1\text{-}RC_5H_5)$ еще раз подтверждает первоначальное представление об *эндо*-положении R по отношению к C_1 [211].

Сходство ЯМР-спектров замещенных комплексов, как и сходство их ИК-спектров, указывает на аналогию в их строении (см. табл. 3). В спектрах замещенных комплексов, за исключением $C_5H_5Co(1\text{-}CH_3C_5H_5)$ и $C_5H_5Co(1\text{-}CHCl_2C_5H_5)$, всегда наблюдаются 4 сигнала с относительной интенсивностью 2 : 5 : 1 : 2. Сигналы протонного резонанса от (H_3+H_4) и от H_1 представляют собою триплет, сигнал от H_6 — синглет и от (H_2+H_5) — квадруплет. В $C_5H_5Co(1\text{-}CF_3C_5H_5)$ резонансные сигналы от H_1

претерпевают дополнительное расщепление из-за присутствия трех эквивалентных ядер ^{19}F трифторметильной группы и, следовательно, проявляются как симметричный квартет триплетов. Аналогичным образом в $C_5H_5Co(1\text{-}CH_3C_5H_5)$ сигнал от H_1 расщепляется на квартет вследствие присутствия трех метильных протонов [211]. В ЯМР-спектре $C_5H_5Co(1\text{-}CH_3C_5H_5)$ присутствует дополнительный сигнал при 0,23 м.д., а спектр $C_5H_5Co(1\text{-}CHCl_2C_5H_5)$, образующегося при восстановлении $C_5H_5Co(1\text{-}CCl_3C_5H_5)$ литийалюминийгидридом [211], содержит сигнал при 4,12—3,89 м. д.

Таблица 3

ДАННЫЕ СПЕКТРОВ ЯМР СОЕДИНЕНИЙ ОБЩЕЙ ФОРМУЛЫ $C_5H_5Co(1\text{-}RC_5H_5)$ [211, 243]

Соединения	Величина химического сдвига (м. д.) по отношению к $Si(CH_3)_4$				
	$H_3+H_4^a$	H_6	H_1		H_2+H_5
$C_5H_5Co(1\text{-}DC_5H_5)$	5,20	4,58	2,64		2,40
$C_5H_5Co(1\text{-}CH_3C_5H_5)$	5,07	4,61		~2,63	
$C_5H_5Co(1\text{-}CF_3C_5H_5)$	5,01	4,48	3,08		2,34
$[C_5H_5Co(1\text{-}CF_3C_5H_5)]_2$	5,08	4,62	~3,1		2,37
$C_5H_5Co(1\text{-}CCl_3C_5H_5)$	5.23	4,75	3,70		2,96
$C_5H_5Co(1\text{-}CHCl_2C_5H_5)$	5,12	4,75	~3,14		~2,89

[a] Пронумеровано, как указано на рис. 11.

Следует также упомянуть о реакциях изотопного обмена [413], протекающих с $C_5H_5Co(1\text{-}CCl_3C_5H_5)$. Несмотря на то что это соединение в процессе кислотного гидролиза [413] или при стоянии в ацетоне [240] образует катион $[Co(C_5H_5)_2]^+$, что связано с отщеплением трихлорметильной группы, никакого обмена между $C_5H_5Co(1\text{-}CCl_3C_5H_5)$ и указанным катионом $[Co(C_5H_5)_2]^+$ не протекает. Не наблюдается обмена и между $C_5H_5Co(1\text{-}CCl_3C_5H_5)$ и LiCl. Следовательно, связь C—Cl в замещенных циклопентадиеновых комплексах исключительно стабильна. В связи с рассмотрением результатов рентгенографического исследования $C_5H_5Co(1\text{-}C_6H_5C_5H_5)$ была вкратце обсуждена природа связи металл—замещенный циклопентадиен [64, 498]. То, что диеновое кольцо содержит только одну короткую связь C—C (1,38 Å) между углеродными атомами C_3 и C_4 и что сохранение длины связи C—C соответствует в пределах ошибки опыта сумме радиусов, вычисленных для sp^2- и sp^3-валентных состояний атомов углерода, подтверждает, что диен присоединяется

4 Зак. 1361

к металлу одной π- и двумя σ-связями ($Co—C_2$ и $Co—C_5$). Атом кобальта должен тогда иметь октаэдрическую координационную симметрию и формальное состояние окисления +3. Подобная геометрия кольца, как в $C_5H_5Co(1\text{-}C_6H_5C_5H_5)$, наблюдается в различных циклопентадиеноновых комплексах металлов, когда CHC_6H_5-группа замещается кетонной группой CO.

Рис. 12.

Что касается различных реакций катиона $[Co(C_5H_5)_2]^+$ с нуклеофильными реагентами, то особого внимания заслуживает образование и строение «аномального» продукта реакции $Co_2C_{25}H_{24}$ [132], образующегося из $[Co(C_5H_5)_2]^+$ и NaC_5H_5. Это красное кристаллическое вещество, характеризующееся очень малым дипольным моментом, рассматривалось как $Co_2(C_5H_5)_5$, пока в результате детального изучения его свойств не было установлено его поразительное сходство с известными циклопентадиенилциклопентадиеновыми комплексами кобальта. Предполагаемая схема реакции образования $Co_2C_{25}H_{24}$ в суммарном виде представлена на рис. 12.

Предполагаемое строение $Co_2C_{25}H_{24}$ подтверждается предварительными данными рентгеноструктурного анализа, согласно которому молекула состоит из двух металлоценов (структуры

типа «сэндвича») и пятичленного цикла, который образует с ними связь необычного типа. Эти данные не дают информации о положении групп $C_5H_5Co(C_5H_5)$ по отношению к мостикообразующему циклопентадиеновому циклу; однако ЯМР-спектры в CS_2 указывают на вероятность замещения в положении 2,4 [188]. Центральный цикл $Co_2C_{25}H_{24}$ может быть гидрирован. В присутствии никеля Ренея при 20° и давлении водорода 100—160 *атм* легко протекает присоединение двух атомов водорода с образованием соединения состава $Co_2C_{25}H_{26}$, далее медленно присоединяются еще два атома водорода с образованием $Co_2C_{25}H_{28}$. Реакция Дильса — Альдера с малеиновым ангидридом не протекает, возможно, вследствие высокого стерического экранирования центрального пятичленного кольца двумя группами $C_5H_5Co(C_5H_5)$ [132].

Метилциклопентадиенид натрия реагирует подобным образом с $[Co(C_5H_5)_2]^+$, образуя двухъядерный комплекс $Co_2C_{26}H_{26}$ с метилированным мостиковым диеновым кольцом, однако инденилнатрий дает циклопентадиенил-1-инденилциклопентадиенкобальт в результате «нормальной» реакции присоединения [132]. Спектр ЯМР последнего соединения подтверждает, что, вероятнее всего, инден содержит заместитель в положении 2, а не в положении 1 [188].

Замещенные в положении 1 производные $C_5H_5RhC_5H_6$ также становятся доступными [10] благодаря реакции нуклеофильного присоединения, например, LiC_6H_5 или NaC_5H_5 к $[Rh(C_5H_5)_2]^+$. Структура желтого кристаллического $C_5H_5Rh(1\text{-}C_6H_5C_5H_5)$, вероятно, подобна структуре соответствующего кобальтового комплекса, так как методом дифракции рентгеновских лучей при изучении порошкограмм доказана их изоморфная природа; обе молекулы имеют орторомбическую симметрию. В то время как $C_5H_5Co(1\text{-}C_6H_5C_5H_5)$ разрушается при действии окислителей [240], $C_5H_5Rh(1\text{-}C_6H_5C_5H_5)$ реагирует с кислородом или H_2O_2 в 2 н. HCl с разрывом связи $C_1—H$, образуя катион $[C_5H_5Rh(1\text{-}C_6H_5C_5H_4)]^+$. Бром замещает диеногруппу в $C_5H_5Rh(1\text{-}C_6H_5C_5H_5)$ с образованием димбромоциклопентадиенилродия, по-видимому, полимерного строения [10].

Реакция $[Rh(C_5H_5)_2]^+$ и NaC_5H_5 протекает иначе, чем в случае аналогичного катионного комплекса кобальта. Основным продуктом реакции является двухъядерный желтый $Rh_2(C_5H_5)_6$, строение которого еще не установлено; кроме того, с низким выходом образуется также «нормальный» продукт присоединения $C_5H_5Rh(1\text{-}C_5H_5C_5H_5)$. ЯМР-спектр этого желтого кристаллического вещества очень похож по положению, интенсивности и тонкой структуре линий на ЯМР-спектр $C_5H_5Rh(1\text{-}C_6H_5C_5H_5)$:

Вероятно, пятичленное кольцо, не соединенное с металлом, замещено в положении 2 или 3 остатком $C_5H_5Rh(C_5H_5)$ [10].

Неожиданным оказалось образование комплекса $C_5H_6Fe(CO)_3$ при взаимодействии пентакарбонилжелеза и соединения эмпирической формулы $NiC_{10}H_{12}$ [124] (считали, что $C_5H_6Fe(CO)_3$ представляет собой промежуточный продукт в процессе получения $[C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ из карбонила железа и циклопентадиена). Первоначально принимали [163], что $NiC_{10}H_{12}$ представляет собой дициклопентадиенникель(0), но впоследствии было показано, что это π-диенил-π-енильный комплекс никеля $C_5H_5NiC_5H_7$ [114, 165, 264] (см. главу V). $C_5H_6Fe(CO)_3$ был получен в виде желтого неустойчивого масла, самопроизвольно разлагающегося до $[C_5H_5Fe(CO)_2]_2$; разложения можно избежать, только если хранить масло при температуре более низкой, чем температура его плавления (—6°) [124]. Более подробные сведения об этом соединении пока отсутствуют, и остается ожидать, подтвердят ли физические методы исследования предложенную структуру.

Оранжево-желтое пентафенилзамещенное производное трикарбонилциклопентадиенжелеза $C_5(C_6H_5)_5HFe(CO)_3$ образуется при нагревании смеси $Fe(CO)_5$ и пентафенилциклопентадиена в запаянной трубке или в автоклаве [476]. В этом случае перегруппировка диена в диенильную систему, вероятно, затруднена из-за присутствия фенильных заместителей.

Попытка получить $C_5H_6Fe(CO)_3$ при взаимодействии $[C_5H_5Fe(CO)_3]B(C_6H_5)_4$ с $NaBH_4$ в тетрагидрофуране оказалась безуспешной; однако при этом удалось установить, что даже при низких температурах образуется только $C_5H_5Fe(CO)_2H$ и выделяется окись углерода [95]. В то же время восстановление катиона $[C_5H_5Fe(CO)_2P(C_6H_5)_3]^+$, который может быть получен из $C_5H_5Fe(CO)_2Cl$ и $P(C_6H_5)_3$ под действием $NaBH_4$ в смеси тетрагидрофурана и эфира, ведет к образованию золотисто-желтого диамагнитного $C_5H_6Fe(CO)_2P(C_6H_5)_3$. Замечательная устойчивость этого соединения по сравнению с $C_5H_6Fe(CO)_3$, несомненно, обусловлена упрочнением связи олефин — металл за счет введения фосфинового лиганда (см. главу II).

Подобно другим циклопентадиеновым комплексам $C_5H_6Fe(CO)_2P(C_6H_5)_3$ реагирует с CCl_4, что сопровождается превращением циклопентадиена в циклопентадиенильную группу [95]:

$$C_5H_6Fe(CO)_2P(C_6H_5)_3 + CCl_4 \longrightarrow [C_5H_5Fe(CO)_2P(C_6H_5)_3]Cl + CHCl_3.$$

Отщепление гидрид-иона под действием трифенилметилтетрафторбората приводит к образованию с количественным выходом $[C_5H_5Fe(CO)_2P(C_6H_5)_3]BF_4$. Как и в соединениях $C_5H_5MC_5H_6$,

реакционноспособный атом водорода, вероятно, располагается близко к металлу, на что указывает присутствие интенсивной полосы при 2765 *см*$^{-1}$ в инфракрасном спектре [95]. В ЯМР-спектре наблюдаются три сигнала протонов, из которых отчетливый дублет при $\tau=2{,}73$ должен быть приписан водородным атомам фенильной группы; расщепление вызвано спин-спиновым взаимодействием с ядром ^{31}P. Олефиновые протоны H_3 и H_4 (рис. 11) дают триплет при $\tau=4{,}87$, а третий, очень широкий сигнал при $\tau=7{,}5$ соответствует остальным четырем протонам кольца C_5H_6 [95].

Катионный комплекс циклопентадиенжелеза $[C_5H_5Fe(CO)_2C_5H_6]^+$ образуется в результате присоединения протона комплексом π-$C_5H_5Fe(CO)_2$-σ-C_5H_5. Он растворим в воде, и из водного раствора его можно осадить в виде гексафторфосфата, гексахлорантимоната или перхлората. Так как диеногруппа координируется металлом в результате использования только одной двойной связи, инфракрасный спектр, например, гексафторфосфата имеет интенсивную полосу при 1642 *см*$^{-1}$, обусловленную присутствием некоординированной двойной связи. Гидрирование катиона в присутствии палладия на угле в качестве катализатора пока провести не удалось; при этом образуется только двухъядерный комплекс $[C_5H_5Fe(CO)_2]_2$. Действие трифенилфосфина приводит к замещению олефиногруппы и получению вышеупомянутого катиона $[C_5H_5Fe(CO)_2P(C_6H_5)_3]^+$ [209].

Соли катиона $[AgC_5H_6]^+$ описаны кратко. Бесцветный тетрафторборат, чувствительный к кислороду воздуха и влаге, получается с очень хорошим выходом при взаимодействии эфирного раствора $AgBF_4$ с циклопентадиеном [393]. Аналогичный $[AgC_5H_6]ClO_4$ осаждается при действии циклопентадиена на раствор $AgClO_4$ и $N(C_2H_5)_3$ в бензоле [705]. Это соединение также чувствительно к воздуху и свету и взрывается при нагревании. Спектр ЯМР в ацетоне имеет два пика при $+6{,}68$ и $+2{,}93$ м. д. с относительной интенсивностью 4 : 2, эти пики незначительно смещены по сравнению с пиками свободного циклопентадиена ($+7{,}08$ и $+3{,}50$ м. д.) [405]. Это исключает структуру, в соответствии с которой только одна двойная связь диолефина координирована атомом серебра, и согласуется с инфракрасным спектром $[AgC_5H_6]BF_4$, в котором отсутствует полоса, отвечающая свободной двойной связи [393].

Перфторциклопентадиеновые комплексы металлов впервые получены недавно при взаимодействии $Co_2(CO)_8$, $C_5H_5Co(CO)_2$ и $Fe(CO)_5$ и перфторциклопентадиена при комнатной температуре [454]. Спектр димерного $[C_5F_6Co(CO)_2]_2$, образующего оранжево-желтые устойчивые на воздухе кристаллы, не содержит полос поглощения, соответствующих колебаниям мостиковой карбонилогруппы; следовательно, следует постулировать наличие

прямой связи металл—металл. Результаты исследования ЯМР-спектра ^{19}F дают возможность судить о наличии в молекуле одновременного σ- и π-связывания между диеном и металлом; предполагают, что это также справедливо для аналогичных комплексов металлов и фторированных циклогексадиена-1,3 и циклопентадиенона. Желтый устойчивый на воздухе $C_5F_6CoC_5H_5(CO)$ получают в виде смеси изомеров с различной относительной ориентацией C_5F_6-группы по отношению к другим лигандам. ИК-спектр этого вещества содержит интенсивную полосу поглощения при 2035 $см^{-1}$, соответствующую CO-группе, и полосу при 1713 *см*$^{-1}$, отвечающую валентным колебаниям C=C, положение которой сходно с положением C=C, определенным в парах перфторциклопентадиена. Реакция между $Fe(CO)_5$ и C_5F_6 под действием ультрафиолетового облучения не приводит к образованию комплекса трикарбонилжелеза, при этом получается желтый кристаллический $C_5F_6Fe_2(CO)_8$, в котором пятичленное кольцо ведет себя как мостиковый лиганд.

3. Фульвеновые комплексы металлов

По реакционной способности и характеру связей фульвены занимают промежуточное положение между пятичленными циклическими диолефинами и изомерными бензоидными соединениями. Их легкая поляризуемость благоприятствует образованию секстета электронов в пятичленном кольце, поэтому, подобно циклопентадиенам, они реагируют с карбонилами металлов обычно с образованием комплексов с симметричными лигандами из пятичленных колец. Например $Mo(CO)_6$ или $W(CO)_6$ и 6,6-дизамещенные фульвены образуют замещенные в цикле карбонилциклопентадиенилмолибден или карбонилциклопентадиенилвольфрам состава $(R_2CHC_5H_4)_2M_2(CO)_6$ (M=Mo, W) [1]. Пентакарбонилжелезо и 6,6-дифенилфульвен аналогичным образом реагируют при повышенных температурах, образуя бензгидрилпроизводные тетракарбонил-*бис*-(циклопентадиенил)дижелезо $[(C_6H_5)_2CHC_5H_4]_2Fe_2(CO)_4$ [417].

В мягких условиях, однако, можно получить соединения карбонила железа, содержащие в качестве лиганда неизмененный фульвен [415, 417]. Так, $Fe_2(CO)_9$ реагирует при ~40° с 6,6-дифенилфульвеном, 6,6-*бис*-(*п*-хлорфенил)фульвеном, 6,6-циклопентаметиленфульвеном и 6,6-диметилфульвеном, образуя соединения, приведенные в табл. 4. Соединение $C_{30}H_{22}Fe_2(CO)_6$ (VIII), входящее в этот список, образуется из $Fe_3(CO)_{12}$ и 2,3,4,5-тетрафенилфульвена при повышенных температурах. Структура, предложенная для перечисленных в табл. 4 комплексов железа, основана на результатах исследования их инфракрасных спектров и измерения величин их дипольных моментов. Так, трикарбонилфульвенжелезо (I—III) хорошо описывается каноническими формулами, показанными на рис. 13(*а*, *б*). В формуле *б экзо*-циклический атом углерода имеет частичный

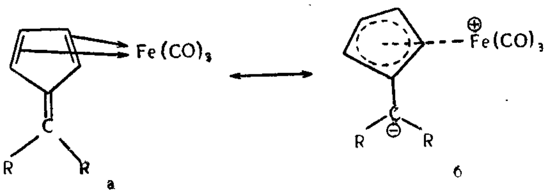


Рис. 13.

отрицательный заряд, который может быть резонансно стабилизирован в фенилзамещенном комплексе (I). В *п*-хлорфенилзамещенном соединении (II) заряд, вероятно, локализован на электроотрицательных атомах хлора; этим можно объяснить наличие у II более высокого дипольного момента, чем у I [417].

Таблица 4

СОЕДИНЕНИЯ, ПОЛУЧАЮЩИЕСЯ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ФУЛЬВЕНОВ С КАРБОНИЛАМИ ЖЕЛЕЗА

Фульвен [а]	Соединение	Окраска	Температура деструкции, °C	Частоты валентных колебаний групп CO в ИК-спектрах, *см*$^{-1}$					Дипольный момент, D
А I	$C_{18}H_{14}Fe(CO)_3$	Фиолетовый	~ 175	2049	1988	1972			2,21 ± 0,1
Б II	$C_{18}H_{12}Cl_2Fe(CO)_3$	Оранжево-красная	157—164	2058	1984	1957			3,40 ± 0,1
В III	$C_{11}H_{14}Fe(CO)_3$	Желтая	120—143	2053	1972	1961			
А IV	$C_{18}H_{14}Fe_2(CO)_8$	Оранжево-красная	106—108	2088	2075	2004	1965		1,73 ± 0,2
Б V	$C_{18}H_{12}Cl_2Fe_2(CO)_8$	Оранжевая	95—125	2088	2083	2004	1965		
В VI	$C_{11}H_{14}Fe_2(CO)_6$	Красно-фиолетовая	126—131	2075	2024	1984	1969	1927	3,94 ± 0,1
Г VII	$C_8H_{10}Fe_2(CO)_6$	Оранжево-красная	115—126	2079	2028	1984	1969	1927	
Д VIII	$C_{30}H_{22}Fe_2(CO)_6$	Оранжево-красная	185—197	2075	2008	1988	1961	1923	
А IX	$C_{18}H_{14}Fe_2(CO)_5$	Фиолетовая	157—164	2033	1972	1946	1919		4,94 ± 0,2
В X	$(C_{11}H_{14})_2Fe(CO)_2$	Оранжевая	108—112 [б]	1992	1931				
Г XI	$(C_8H_{10})_2Fe(CO)_2$	Желтая	92—95 [б]	1972	1908				2,88 ± 0,1
Г XII	$(C_8H_{10})_2Fe_2(CO)_5$	Оранжево-красная	128—132	2024	1996	1969	1949	1934	5,11 ± 0,1

[а] А — 6,6-дифенилфульвен; Б — 6,6-*бис*-(*п*-хлорфенилфульвен); В — 6,6-циклопентаметилфульвен; Г — 6,6-диметилфульвен; Д — 2, 3, 4, 5-тетрафенилфульвен.

[б] Температура плавления.

Предположение о появлении некоторого отрицательного заряда на *экзо*-углеродном атоме в трикарбонилфульвенжелезе подтверждается высокой реакционной способностью I по отношению к протонсодержащим реагентам. Это соединение реагирует, например, с HCl в бензоле, образуя катион бензгидрилциклопентадиенилтрикарбонилжелеза $[(C_6H_5)_2CHC_5H_4Fe(CO)_3]^+$. При обработке I концентрированной соляной кислотой в ацетоне этот катион реагирует с выделением окиси углерода и образованием хлоробензгидрилциклопентадиенилдикарбонилжелеза $(C_6H_5)_2CHC_5H_4Fe(CO)_2Cl$ и *бис*-(бензгидрилциклопентадиенил)тетракарбонилдижелеза $[(C_6H_5)_2CHC_5H_4]_2Fe_2(CO)_4$; действие ледяной уксусной кислоты на I ведет исключительно к образованию последнего соединения [417].

(CO)₄Fe ← [фульвен] → Fe(CO)₄, =C(R)R

Рис. 14.

Октакарбонилфульвендижелезо (IV и V) до сих пор получают только из арилзамещенных фульвенов [415, 417]. Структура, предложенная на рис. 14, основывается на том, что ИК-спектры этого соединения относительно просты и содержат только 4 валентных колебания, обусловленных концевыми СО-группами, а величина дипольного момента IV мала и лишь незначительно отличается от дипольного момента свободного дифенилфульвена. Таким образом, две группы $Fe(CO)_4$ оказываются расположенными симметрично относительно фульвенового кольца и каждая из них соединена с двойной связью, так же как в соединениях $C_4H_6Fe_2(CO)_8$ (см. раздел V.20) и $C_6H_8Fe_2(CO)_8$ (см. раздел V.23). Октакарбонилфульвендижелезо термически не очень устойчиво; IV частично разрушается в растворе уже при 60—70° до соединения I и $Fe(CO)_5$, оно реагирует с избытком фульвена также с образованием I [447].

Соединения VI, VII и VIII (см. табл. 4), вероятно, представляют собой не двухъядерные гексакарбонилфульвеновые комплексы железа, а производные гексакарбонилметиленциклопентадиенилдижелеза. Наличие у них высокого дипольного момента указывает, что обе железокарбонильные группы связаны с пятичленным циклом в *цис*-положении по отношению к *экзо*-циклическому атому углерода. 6,6-Дифенилфульвен образует двухъядерные пентакарбонильные комплексы железа (IX), структура которого, вероятно, очень сходна со структурой комплексов VI, VII и VIII [417]. 6,6-Диметил- и 6,6-циклопентаметиленфульвен, медленно димеризующийся даже при комнатной температуре, реагирует с $Fe_2(CO)_9$; в результате реакции образуется дикарбонилдифульвенжелезо (X и XI). Первый фульвен также образует пентакарбонилдифульвенжелезо (XII). Изучение свойств X, XI и XII показывает, что все они содержат координированный димер фульвена [417].

Взаимодействие 6,6-дифенилфульвена с $Cr(CO)_6$ приводит к образованию серовато-черного диамагнитного $C_8H_{14}Cr(CO)_3$; на основании изучения ИК-спектров полагают, что он содержит группу $Cr(CO)_3$, координированную одной из фенильных групп [100]. Следовательно, это соединение является производным бензолтрикарбонилхрома. Взаимодействие гексакарбонила хрома с 6,6-дифенилфульвеном характерно отличается от реакции гексакарбонила молибдена и вольфрама, которые, как говорилось выше, образуют в тех же условиях карбонилциклопентадиенильные комплексы металла, замещенные в цикле.

4. Циклопентадиеноновые комплексы металлов

Циклопентадиенон отличается от циклопентадиена тем, что две сопряженные двойные связи в циклопентадиеноне разделены карбонилом, а не метиленовой группой. Вследствие более высокой электроотрицательности кислорода циклопентадиенон является более высокополярным соединением.

Обычно π-комплексы металлов с циклопентадиеноном и его производными получают при взаимодействии карбонилов металлов с алкинами. В 1953 г. Реппе и Веттер [363] сообщили, что при взаимодействии водно-спиртового раствора $Fe(CO)_5$ с ацетиленом под давлением образуются различные органические производные, в основном гидрохинон и этилакрилат, и соединение эмпирической формулы $FeC_{11}H_7O_5$. Это соединение возгоняется и легко растворяется в органических растворителях, оно разлагается водой или разбавленной серной кислотой при 80° с образованием $FeC_8H_4O_4$ и гидрохинона.

$$2FeC_{11}H_7O_5 \longrightarrow 2FeC_8H_4O_4 + HOC_6H_4OH.$$

Последующие эксперименты показали, что тот же продукт реакции $FeC_8H_4O_4$ может быть получен с хорошим выходом при взаимодействии $Fe(CO)_5$ с ацетиленом под давлением в петролейном эфире или бензоле [419].

Реппе и Веттер не пытались доказать строение этого нового комплекса, так как в то время такая эмпирическая формула выглядела весьма необычно. Только в последние годы подобные

соединения снова привлекли к себе внимание, и теперь их строение установлено. Таким образом, соединение $FeC_8H_4O_4$ следует рассматривать как циклопентадиеноновый комплекс $Fe(CO)_3$ [212, 419, 420]. В настоящее время считают, что он является родоначальником класса веществ, содержащих производные трикарбонилциклопентадиенона. Способность незамещенного циклопентадиенона, не известного в свободном состоянии, образовывать устойчивые комплексы с металлом служит примером стабилизации неустойчивой олефиновой системы в результате комплексообразования.

Желтый диамагнитный $C_5H_4OFe(CO)_3$, плавящийся с разложением при 114—115°, неустойчив на воздухе и легко растворим не только в полярных органических растворителях, но

Рис. 15.

и в воде. Его ЯМР-спектры содержат [212] два резонансных сигнала равной интенсивности при 5,89 и 4,08 м. д., каждый из которых образует триплет и может быть отнесен за счет протонов $H_{2,5}$ и $H_{3,4}$ соответственно (рис. 15).

Инфракрасные спектры [212, 419] $C_5H_4OFe(CO)_3$ характеризуются наличием двух полос поглощения CH при 3015 и 3065 $см^{-1}$ и трех интенсивных полос, отнесенных за счет связи металл—карбонил, при $\sim$2080, $\sim$2015 и $\sim$2000 $см^{-1}$, а также содержат полосу при $\sim$1635 $см^{-1}$, соответствующую кетонной группе CO. Низкая величина волновых чисел, соответствующих полосам поглощения кетонной группы CO, и величина дипольного момента 4,45 D указывают на наличие поляризации с образованием канонической формы II, показанной на рис. 15. В соответствии с этим $C_5H_4OFe(CO)_3$ не образует фенил- или 2,4-динитрофенилгидразонов, но присоединяет молекулу галогеноводородов с образованием легкорастворимого аддукта 1 : 1 $(CO)_3FeC_5H_4O \times HX$ (табл. 5) [420]. В таких аддуктах протоны молекул HX взаимодействуют с кетонными группами, кратность связи которых уменьшена. Соответственно полосы поглощения кетонных

групп в инфракрасных спектрах аддукта смещены в область более низких волновых чисел по сравнению с $C_5H_4OFe(CO)_3$.

Таблица 5

СВОЙСТВА ТРИКАРБОНИЛЦИКЛОПЕНТАДИЕНОНЖЕЛЕЗА И ПРОДУКТОВ ЕГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ

Соединение	Температура разложения, °C	Температура возгонки при давлении 0,001 *мм рт. ст.*, °C	Валентные колебания группы CO, *см*$^{-1}$	
			CO-лиганд	кетонная группа
$(CO)_3FeC_5H_4O$	114—116	50—60	2075 2016 2000	1637
$(CO)_3FeC_5H_4O \cdot HCl$	140—145	50—60	2123 2083 2062	1527
$(CO)_3FeC_5H_4O \cdot HBr$	185—187	$\sim$ 80	2119 2070 2053	1524
$(CO)_3FeC_5H_4O \cdot HI$	163—165	70—80	2114 2066 2041	1524
$[(CO)_3FeC_5H_4O]_2 \cdot HOC_6H_4OH$	127—128	70—80	2088 2041 2016	1605
$(CO)_3FeC_5H_4O \cdot HOC_6H_4OH$	114—115	60—70.	2092 2037 2024	1560
$(CO)_3FeC_5H_4O \cdot HOC_6H_4Br$	75	70—80	2088 2024 2008	1565
$(CO)_3FeC_5H_4O \cdot HOC_6H_2(NO_2)_3$	172 (т. пл.)	70—80	2105 2062 2041	1572

Фенолы также реагируют с трикарбонилциклопентадиенонжелезом с образованием устойчивого аддукта [419, 420] (см. табл. 5). Так, например, выделены бледно-желтые твердые продукты присоединения гидрохинона состава $(CO)_3FeC_5H_4O \times HOC_6H_4OH$ и $[(CO)_3FeC_5H_4O]_2 \cdot HOC_6H_4OH$. Последнее вещество идентично с $FeC_{11}H_7O_5$, ранее полученным Реппе и Веттером [363]. Предполагаемая структура этого соединения схематически показана на рис. 16. Кроме водородных связей, необходимо учитывать силы, действующие между параллельно расположенными кольцами, подобные тем, которые действуют в хингидронах. Все это требует достаточно тесного сближения циклических лигандов, поэтому при взаимодействии замещенных производных гидрохинона и $C_5H_4OFe(CO)_3$ [420] не образуется никаких аддуктов.

Структура, показанная на рис. 16, согласуется с летучестью этого соединения, которое при возгонке не диссоциирует. Однако измерения молекулярного веса и исследования ИК-спектров показывают, что в растворе это соединение диссоциирует. Выделившиеся при этом продукты можно легко разделить хроматографически [420].

При окислении молекулярным кислородом [363] или эфиром, содержащим перекись [420], образуются красно-коричневые кристаллы эмпирической формулы $FeC_7H_4O_3$, это же вещество образуется при термическом разложении $C_5H_4OFe(CO)_3$ [420].

Согласно данным спектроскопических и химических исследований, это соединение представляет собой дикарбонилциклопентадиенонжелезо, а не трикарбонилциклобутадиенжелезо, как можно было ожидать, исходя из теоретических предпосылок [303]. Этот вывод подтверждается реакциями $FeC_7H_4O_3$ с окисью углерода и трифенилфосфином, в результате которых с хорошим выходом образуются $C_5H_4OFe(CO)_3$ и желтое кристаллическое вещество $C_5H_4OFe(CO)_2P(C_6H_5)_3$ соответственно [419, 420].

При определении молекулярного веса [212, 419, 420] диамагнитного дикарбонилциклопентадиенонжелеза криоскопическим или эбулиоскопическим методами получены сильно отли-

Рис. 16.

чающиеся друг от друга значения, но каждое из них выше величины, вычисленной для мономера. Предварительные рентгенографические определения [419] показали, что ячейка имеет следующие параметры: $a=11{,}72$, $b=10{,}43$, $c=6{,}30$ Å; $\alpha=92{,}3$, $\beta=92{,}6$, $\gamma=117°$; группа симметрии $P\bar{1}$, т. е. молекула рассматриваемого соединения димерна. Это лучше согласуется с низкой растворимостью этого соединения и неустойчивостью его при возгонке в вакууме, чем этого можно было бы ожидать для мономерной структуры. Возможно, что за счет свободной электронной пары кислорода циклопентадиенона соседней молекулы образуется дополнительная координационная связь с железом, так что последняя дополняет его ячейку. Так можно объяснить ассоциацию в растворе, димерное строение в твердом состоянии и диамагнетизм. Такое представление о строении этого соединения подтверждается его ИК-спектрами, в которых полоса, соответствующая колебаниям кетонной CO-группы, на ~ 60 *см*$^{-1}$ ниже по сравнению с соответствующей полосой в ИК-спектре $C_5H_4OFe(CO)_3$. Это должно было бы соответствовать уменьше-

нию кратности связи CO и, следовательно, большему переносу электронов с кислорода на кольцо и железо [212, 420]. Появление только одной CH-валентной частоты при 3073 *см*$^{-1}$ и то обстоятельство, что ЯМР-спектры содержат только один очень сложный сигнал, было интерпретировано как следствие частичной делокализации π-электронов и вытекающей отсюда эквивалентности четырех атомов водорода в циклопентадиеноновом кольце [212]. $[C_5H_4OFe(CO)_2]_2$ реагирует с галогеноводородами с образованием растворимых в воде галогенидов дикарбонилоксициклопентадиенилжелеза, тогда как с гидрохиноном образуется аддукт $[(CO)_2FeC_5H_4O]_2 \cdot HOC_6H_4OH$ [420].

В 1955 г. Джонс, Уайлс и Уайтинг впервые сообщили о взаимодействии карбонила железа с *замещенными* алкинами [267]. Из $Fe(CO)_5$ и фенилацетилена в водно-спиртовом растворе уксусной кислоты в присутствии $Ni(CO)_4$ эти авторы получили малорастворимое очень устойчивое соединение состава $FeC_{20}H_{12}O_4$ или $FeC_{20}H_{10}O_4$, которое они рассматривали как дифенилацетиленид тетракарбонилжелеза. Впоследствии эта предполагаемая структура была исправлена несколькими авторами, и это соединение стали рассматривать как трикарбонил-2, 5-дифенилциклопентадиенонжелезо [81, 248, 299, 367]. Величина дипольного момента, составляющая 3,1D, диамагнетизм и ИК-спектры полученного соединения находятся в хорошем согласии с этим выводом.

ИК-спектры содержат три интенсивные полосы в области 2000 *см*$^{-1}$, соответствующие колебанию связи металл — карбонил, и полосу при 1625 *см*$^{-1}$, характерную для кетонной группы CO [81, 299]. Трикарбонил-2,5-дифенилциклопентадиенонжелезо также получается при действии фенилацетилена на $Fe_3(CO)_{12}$ [248, 249]. Образование единственного продукта реакции можно объяснить тем, что синтезы координированного циклического кетона протекают совершенно специфическим образом. Так, CO-группы соединяются с тем атомом углерода, заместители у которого проявляют максимальный изомерный эффект [248]. Трикарбонилтетрациклон (тетрафенилциклопентадиенон)-железо — первое из соединений этого типа, содержащее $Fe(CO)_3$-группу и четырехзамещенное циклопентадиеноновое кольцо, было получено независимо Шраузером [366, 368] и Хюбелем [248, 249]. Его можно получить либо прямым взаимодействием карбонилов железа и тетрациклона, либо из других комплексов железа, если $Fe(CO)_5$, $Fe_2(CO)_9$ или $Fe_3(CO)_{12}$ взаимодействует с дифенилацетиленом в замкнутой системе или при кипячении. Одновременно с высоким выходом образуется комплекс $[C_2(C_6H_5)_2]_2Fe_2(CO)_6$. При нагревании [368], при окислении бромом в ледяной уксусной кислоте или при обработке

окисью углерода под давлением это соединение переходит в $C_5(C_6H_5)_4OFe(CO)_3$ [248].

В последующий период были выделены другие многочисленные производные замещенных трикарбонилциклопентадиеноновых комплексов железа при взаимодействии карбонилов Fe с алкинами, например: $ClC_6H_4C_2C_6H_4Cl$, $C_6H_5C_2CH_3$, $C_6H_5C_2Si(CH_3)_3$, $BrC_6H_4C_2H$, $(CH_3)_3SiC_2H$ [249], $CF_3C_2CF_3$ [36] или $C_6H_5C_2C_2C_6H_5$ [250], а также непосредственно при действии циклопентадиенонпроизводных [105, 414, 437, 464]. Необходимо, чтобы циклопентадиенонпроизводные присутствовали в реакционной смеси в условиях реакции в виде мономеров, что, как правило, всегда осуществимо только при работе с полиарилзамещенными соединениями. Некоторые циклопентадиеноны, образующие в твердом состоянии бесцветные димеры, при нагревании обратимо диссоциируют, так что мономеры, присутствующие в равновесных количествах, могут быть стабилизированы в результате комплексообразования. Примером такой реакции может служить получение трикарбонил-2, 5-диметил-3, 4-дифенилциклопентадиенонжелеза [414].

По своим химическим свойствам комплексы трикарбонилциклопентадиенонжелеза чрезвычайно близки. Это желтые устойчивые на воздухе диамагнитные соединения, они легко кристаллизуются и растворимы в большинстве органических растворителей. Только некоторые из них можно возгонять в вакууме, так как при высоких температурах часто происходит разложение, сопровождающееся потерей циклопентадиенона как одного из компонентов. В некоторых случаях одну из CO-групп можно заместить на фосфин, фосфит или изонитрил. Причем такие соединения, как $C_5(C_6H_5)_4OFe(CO)_2P(C_6H_5)_3$, $C_5(C_6H_5)_4OFe(CO)_2P(OC_6H_5)_3$ [414] или $[C_5(CF_3)_4O]Fe(CO)_2P(C_6H_5)_3$ [36], оказались более устойчивыми, чем родоначальные соединения этого ряда. Кетонная группа комплексно связанного циклопентадиенона больше не вступает в характерные для кетонов реакции; 2, 4-динитрофенилгидразоны не удается получить даже в жестких условиях. Однако другие эксперименты показывают, что циклопентадиенон-

фенилгидразоны реагируют с $Fe(CO)_5$ с образованием соединений, лишь слегка растворимых в органических растворителях. Аналогичным образом *п*-диметиламиноанил тетрафенилциклопентадиенона дает желтый комплекс трикарбонилжелеза, который похож по свойствам на трикарбонилциклопентадиенонжелезо [414].

Три частоты валентных CO-колебаний, обычно характерные для трикарбонилдиолефиновых комплексов железа, также найдены в ИК-спектрах этих комплексов (табл. 6) [414]. Кроме того, в спектре комплексов всегда присутствует интенсивная полоса поглощения между 1653 и 1605 $см^{-1}$, зависящая от заместителя в кольце; эту полосу относят за счет валентных колебаний кетонной группы, она, как оказалось, наблюдается при бóльших длинах волн, чем соответствующая полоса свободного кетона. Следовательно, ослабление связи можно объяснить поляризацией в направлении канонической формы II (рис. 15); появившийся дефицит электронов на кольце компенсируется переносом электронной пары от металла.

Теория молекулярных орбиталей позволяет рассмотреть проблемы связи в трикарбонилциклопентадиеноновых комплексах железа [43]. На основе этих представлений циклопентадиеноновые группы следует рассматривать, как 6-π-электронные системы; этот вывод вытекает из рассмотрения инфракрасных спектров. Следовательно, металл в трикарбонилциклопентадиеноновых комплексах железа формально содержит 20, а не 18 электронов, как инертный газ. Эти два дополнительных электрона в общем должны занимать разрыхляющие орбитали или свободные орбитали металла, что приводит к ослаблению связи. Однако циклопентадиеноны имеют низколежащие незаполненные орбитали подходящей симметрии, на которые может переместиться избыток заряда от металла и, следовательно, обеспечить эффект стабилизации таких 20-электронных комплексов.

Значительно позднее были исследованы и интерпретированы с позиций теории молекулярных орбиталей электронные спектры некоторых трикарбонилциклопентадиеноновых комплексов железа [513]. Например, переход $\pi\rightarrow\pi^*$, наблюдаемый в спектре свободного тетрафенилциклопентадиенона при 510 *ммк*, смещается в $C_5(C_6H_5)_4OFe(CO)_3$ до 380 *ммк*, т. е. в область значительно более низких длин волн. Это можно объяснить стабилизацией молекулярных π-орбиталей координированных циклопентадиеноновых групп. Переход $3d\rightarrow\pi^*$ лежит между 298 *ммк* для $C_5H_4OFe(CO)_3$ и 330 *ммк* для 3,4-$C_5(C_6H_5)_2H_2OFe(CO)_3$ и $C_5(C_6H_5)_4OFe(CO)_3$; переход $\pi\rightarrow\pi^*$ всегда находится в области 265—275 *ммк*.

Таблица 6

ТРИКАРБОНИЛЦИКЛОПЕНТАДИЕНОНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА

Соединение	Температура разложения, °С	Валентные колебания, СО-групп, $см^{-1}$			
H, H, H, H; O; ---Fe(CO)$_3$	~115	~2080	~2015	~2000	~1635
C_6H_5, C_6H_5, C_6H_5, C_6H_5; O; ---Fe(CO)$_3$	~180	2062	2012	1988	1642
C_6H_5, C_6H_5, CH_3, CH_3; O; ---Fe(CO)$_3$	~150	2058	2004	1984	1647
CH_3, CH_3, C_6H_5, C_6H_5; O; ---Fe(CO)$_3$ а)	205—206	2058	2004	1988	1637
H, H, C_6H_5, C_6H_5; O; ---Fe(CO)$_3$ а)	~230	2062	2004	1988	1616
(фенантрен), C_6H_5, C_6H_5; O; ---Fe(CO)$_3$	218—219	2062	2008	1996	1653
n-ClC_6H_4, C_6H_4Cl-*n*, *n*-ClC_6H_4, C_6H_4Cl-*n*; O; ---Fe(CO)$_3$	175—180	2070	2016	2000	1650
n-ClC_6H_4, C_6H_4Cl-*n*, C_6H_5, C_6H_5; O; ---Fe(CO)$_3$	173—175	2070	2016	2000	1645
H, H, *n*-BrC_6H_4, C_6H_4Br-*n*; O; ---Fe(CO)$_3$ а)б)	~250	2070	2012	1992	1613
H, H, $(CH_3)_3Si$, $Si(CH_3)_3$; O; ---Fe(CO)$_3$ а)б)	167—168	2066	2012	1988	1605
C_6H_5, C_6H_5, $(CH_3)_3Si$, $Si(CH_3)_3$; O; ---Fe(CO)$_3$ а)б)	174—175	2066	2012	1988	1629
$C_6H_5C_2$, $C_2C_6H_5$, C_6H_5, C_6H_5; O; ---Fe(CO)$_3$ а)б)	170—175 и 195	2083	2028	2008	1645
CF_3, CF_3, CF_3, CF_3; O; ---Fe(CO)$_3$	157—157,5	2133	2083	2040	

Продолжение табл. 6

а) Получен из карбонила железа и соответствующего ацетилена.

б) Положение заместителей в циклопентадиеноновом цикле не определено.

Исследования циклопентадиеноновых π-комплексов не ограничились производными железа, изучены были также производные некоторых других переходных металлов. Например,

$Hg[Co(CO)_4]_2$ и тетрациклон дают продукт замещения $[C_5(C_6H_5)_4OCo(CO)_2]_2Hg$ (рис. 17, $R=C_6H_5$) [414]. Его получают в виде темных обладающих дихроизмом призм, разлагающихся при $\sim 195°$ с потерей молекулы тетрациклона и растворяющихся в бензоле или хлороформе с образованием рубиново-красного раствора. При более высоких температурах взаимодействие $Hg[Co(CO)_4]_2$ с тетрациклоном приводит к выделению вещества

Рис. 17.

эмпирической формулы $[C_5(C_6H_5)_4O]_4Co_3$. Его же можно получить с лучшим выходом непосредственно из $Co_2(CO)_8$ и тетрациклона. Этот процесс протекает через промежуточную стадию образования темно-коричневого соединения, выделить которое не удается; вероятно, оно представляет собой тетрациклонсодержащий карбонил кобальта [414]. Темно-фиолетовый $[C_5(C_6H_5)_4O]_4Co_3$ очень устойчив (т. разл. $\sim 400°$) и почти нерастворим в органических растворителях. На основании этого можно предположить, что этот комплекс имеет солеподобную структуру, и его химические свойства дают достаточно оснований для такого предположения. Например, если в суспензию $[C_5(C_6H_5)_4O]_4Co_3$ в хлороформе или бензоле пропускать хлористый водород, образуется растворимое соединение $[C_5(C_6H_5)_4O]_2CoH$. Кислотный характер протона в этом соединении может быть доказан с помощью реакции с диазометаном или уксусным ангидридом. Взаимодействие $[C_5(C_6H_5)_4O]_4Co_3$ с едким натром или кали приводит к образованию соответствующей соли щелочного металла $[(C_5(C_6H_5)_4O)_2Co]M$, которая реагирует с $CoCl_2$ с образованием исходного комплекса. Учитывая все сказанное, $[C_5(C_6H_5)_4O]_4Co_3$ следует рассматривать как кобальтовую соль комплексного аниона $[(C_5(C_6H_5)_4O)_2Co]^-$, который, как полагают, имеет сэндвичеву структуру [414].

По аналогии с трикарбонилциклопентадиеноновыми комплексами железа этот анион можно описать каноническими формулами, показанными на рис. 18. Так как полоса поглощения, обусловленная кетонной CO-группой, все больше смещается в область больших длин волн, а их интенсивность все уменьшается, формы *б* и *в* должны иметь все увеличивающийся статистический вес.

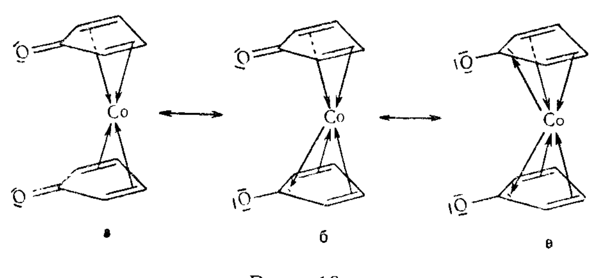


Рис. 18.

Карбонилциклопентадиеноновый комплекс кобальта катионного типа получается при дегидрировании дикарбонилтрифенилфосфин-2-метил-π-циклопентенонилкобальта [230, 231].

Аналогичная реакция, возможно, протекает с дикарбонилтрифенилфосфин-π-циклопентенонилкобальтом, но образующееся соединение совершенно неустойчиво и его не удается очистить [230].

В качестве примера синтеза соединений, содержащих π-связанные циклопентадиеноновые кольца из алкинов и карбонилов кобальта, можно рассмотреть получение циклопентадиенонового комплекса общей формулы $Hg[Co(CO)_2(C_5R_2H_2O)]_2$ (рис. 17, $R_{3,4}=H$) из $Hg[Co(CO)_4]_2$ и алкина-1, содержащего объемистый заместитель [296]. В мягких условиях бром или иод разрывает связь Co—Hg в этих комплексах с образованием галогенидов дикарбонилциклопентадиенонкобальта. По своему строению не содержащие ртути комплексы $[Co(CO)_2(C_5R_2H_2O)]_2$ (рис. 19),

Рис. 19.

возможно, подобны $Co_2(CO)_8$, так как в ИК-спектрах этих двух веществ наблюдаются полосы поглощения мостиковых и концевых CO-групп [296].

Таблица 7

КАРБОНИЛЦИКЛОПЕНТАДИЕНОНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА

Соединение [a]	Температура разложения, °C	Частоты валентных колебаний CO-групп [б], $см^{-1}$ *а*	*б*	*в*
$Hg[Co(CO)_2(C_5(C_6H_5)_4O)]_2$	195	2028 1992	1639	
$Hg[Co(CO)_2(C_5R'_2H_2O)]_2$	170	2028 1984	1621	
$Hg[Co(CO)_2(C_5R''_2H_2O)]_2$	150	2028 1988	1608	
$[Co(CO)_2(C_5(C_6H_5)_2H_2O)]_2$	160	2070 2058	1859 1634	1608
$[Co(CO)_2(C_5R'_2H_2O)]_2$	160	2058 2033	1835 1642	1618
$[Co(CO)_2(C_5R''_2H_2O)]_2$	150	2066 2045	1838 1629	1610
$(C_5R'_2H_2O)Co(CO)_2Br$	95	2101 2058	1645	
$(C_5R'_2H_2O)Co(CO)_2I$	105	2088 2045	1639	

[a] $R' = (CH_3)_3C-$, $R'' = (CH_3)_3Si-$,

[б] *а* — концевая группа CO, *б* — мостиковая группа CO, *в* — кетонная группа CO.

$C_5H_5Co(CO)_2$ взаимодействует с алкинами с образованием с высокими выходами четырехзамещенных циклопентадиенон-циклопентадиенильных комплексов кобальта [36, 319].

$$C_5H_5Co(CO)_2 + 2R_2C_2 \longrightarrow C_5H_5Co(C_5R_4O) + CO$$
$$(R = CH_3,\ CF_3,\ C_6H_5)$$

С диметил- и дифенилацетиленом при УФ-облучении [319] выходы могут сильно возрасти. Образующееся кристаллическое соединение красного или оранжевого цвета возгоняется и совершенно стабильно на воздухе. $C_5H_5Co[C_5(CF_3)_4O]$ также устойчиво к действию сильных окислителей. В результате координации *тетракис*-(трифторметил)циклопентадиенона происходит стабилизация циклопентадиенильного кольца; так, оно не реагирует ни с нуклеофильными, ни с электрофильными реагентами, и из реакционной смеси можно выделить исходный комплекс [36]. *тетракис*-(Трифторметил)циклопентадиенонциклопентадиенилродий образуется при взаимодействии $C_5H_5Rh(CO)_2$ и гексафторбутина-2 при 110° в запаянной трубке, он вполне аналогичен по свойствам соответствующему соединению кобальта [464]. Кислород кетонной группы и $C_5H_5Co[C_5(CF_3)_4O]$ и $C_5H_5Rh[C_5(CF_3)_4O]$ присоединяет в концентрированной серной кислоте протон.

Строение $C_5H_5Co[C_5(CH_3)_4O]$ [90] и $C_5H_5Co[C_5(CF_3)_4O]$ [63] было определено рентгенографически. Кристаллы первого соединения относятся к моноклинной системе с постоянными решетки $a = 8{,}18$, $b = 13{,}37$, $c = 11{,}02$ Å и $\beta = 91°44'$; пространственная группа симметрии, по-видимому, $P2_1/n$. Их сэндвичева структура (рис. 20) характеризуется равными расстояниями C—C в координированной молекуле тетраметилциклопентадиенона, в котором наблюдается существенная делокализация π-электронов. Однако циклопентадиеноновое кольцо неплоское и группа CO направлена от атома металла. Расстояние кобальт — координированный циклопентадиенил в перпендикулярном плоскости кольца направлении составляет 1,67 Å, а аналогичное расстояние

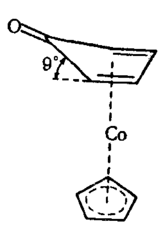


Рис. 20.

кобальт — тетраметилциклопентадиенон составляет 1,63 Å. Интересно, что межатомные расстояния в $C_5H_5Co[C_5(CH_3)_4O]$ очень близки к расстояниям в ферроцене, но в последнем соединении кольцо колеблется и не экранируется, как в тетраметилциклопентадиеноновом комплексе кобальта.

В отличие от $C_5H_5Co[C_5(CH_3)_4O]$ геометрия циклопентадиенонового кольца в $C_5H_5Co[C_5(CF_3)_4O]$ такова, что пришлось постулировать существование одной π- и двух σ-связей между металлом и диеноном в качестве лиганда [63, 453, 456]. Кетонная группа отклонена от плоскости кольца на угол 21°, и связи C—C, противоположные кетонной группе, значительно короче, чем этого можно было бы ожидать в кольце, в котором π-электроны полностью делокализованы. Совершенно аналогична стереохимия $[C_5(CF_3)_4O]Fe(CO)_3$, где угол между плоскостью кольца и кетонной группой составляет 16°. Спектры ядерного магнитного резонанса (^{19}F) $C_5H_5Co[C_5(CF_3)_4O]$ дают два сигнала равной интенсивности, лежащих в области более слабых полей по сравнению с бензотрифторидом, что подтверждает вышеприведенную картину связеобразования. Следует заметить, что расстояния C—C в комплексе кобальта не все одинаковы; это не является неожиданным, так как происходит понижение цилиндрической симметрии атома металла [456]. $Ni[C_5(C_6H_5)_4O]_2$

можно получить из $Ni(CO)_4$ и тетрациклона или дифенилацетилена соответственно. $Cr(CO)_6$ аналогичным образом образует черные кристаллы соединения, не содержащего концевых CO-групп, которое можно разложить, как и солеподобные комплексы железа или кобальта. В то же время $Mo(CO)_6$ и тетрациклон реагируют в бензольном растворе при 160° с образованием желтого соединения $[C_5(C_6H_5)_4O]_2Mo(CO)_2$, которое устойчиво вплоть до ~220° и только затем разлагается с отщеплением тетрациклона. Почти не остается сомнений, что координированные циклы в этом тетраэдрическом комплексе занимают *цис*-положения, так как две интенсивные полосы, соответствующие колебаниям связи металл — карбонил, наблюдаются [414] при 2000 и 1949 $см^{-1}$. В разделе IV. 1 уже говорилось относительно получения $[C_5(C_6H_5)_4O][C_4(C_6H_5)_4]Mo(CO)_2$ из $Mo(CO)_6$ и дифенилацетилена.

5. Гетероциклопентадиеновые комплексы металлов

Термин «гетероциклопентадиен» применяется здесь для обозначения любых пятичленных циклических систем, в которых гетероатом замещает метиленовую группу циклопентадиена. Гетероатом может быть и неметаллом, например фосфором или серой, или металлом, например железом. В этом последнем случае олефиновые группы называются феррациклопентадиенами.

Соединение $Fe_2C_{12}H_8O_8$, полученное из $H_2Fe(CO)_4$ и бутина-2 [65], было первым достоверным примером комплекса, содержащего феррациклопентадиеновую систему. До того как его точное строение было установлено рентгенографически [241, 242], для этого комплекса предлагались различные варианты структур, так же как и для других аналогичных соединений, образующихся из $H_2Fe(CO)_4$ и алкинов (ацетилена [363], пропина или гексина-1 [426]). Как схематически показано на рис. 21, в $Fe_2C_{12}H_8O_8$ координированный феррациклопентадиен образуется из молекулы алкина, двух групп CO и одной группы $Fe(CO)_3$ и координируется другой группой $Fe(CO)_3$. Так как расстояния C—C в кольце практически одинаковы (1,42 Å), можно сделать вывод о сильной делокализации π-электронов. Оба атома железа связаны ковалентной связью; измеренное расстояние Fe—Fe составляет 2,49 Å, т. е. близко к найденным в $Fe_2(CO)_9$ и $[C_5H_5Fe(CO)_2]_2$. Так как диеновая система и две группы CO, связанные с атомом железа в цикл, лежат в одной плоскости, а одна группа CO и вторая группа $Fe(CO)_3$ лежат на прямой, перпендикулярной этой плоскости, то вокруг атома $Fe^{(A)}$ осуществляется октаэдрическая координация. Однако координационный полиэдр вокруг атома $Fe^{(B)}$ можно рассматривать как искаженную

тригональную призму. Атом $Fe^{(B)}$ приблизительно равно отстоит от четырех атомов углерода пятичленного кольца [241, 242]. Кристалл $Fe_2C_{12}H_8O_8$ относится к моноклинной системе и пространственной группе $P2_1/c$; постоянные решетки имеют следующие значения: $a=12{,}26$; $b=7{,}47$; $c=15{,}7$ Å, $\beta=97{,}5°$. Молекулы в кристалле связаны водородными связями между группами C—OH.

Рис. 21.

Родоначальное соединение комплексов этого типа — трикарбонил(феррациклопентадиентрикарбонил)железо $Fe_2C_{10}H_4O_6$ образуется при взаимодействии карбонилов железа, преимущественно $Fe_3(CO)_{12}$, с ацетиленом [212, 251, 418] и даже при нагревании тиофена с $Fe(CO)_5$ [271]. Предварительные рентгенографические исследования [418] вновь подтвердили, что диамагнитное соединение оранжевого цвета образует моноклинные кристаллы, относящиеся к группе симметрии $P2_1/n$; постоянные элементарной ячейки имеют следующие значения: $a=11{,}18$; $b=6{,}80$; $c=15{,}54$ Å; $\beta=98°$. На ЯМР-спектрах, как и в случае дикарбонилциклопентадиенонжелеза, проявляется только один сигнал, который соответствует типичному спектру A_2B_2 [212]. Окись углерода под давлением вызывает разложение $Fe_2C_{10}H_4O_6$ с образованием трикарбонилциклопентадиенонжелеза и $Fe(CO)_5$, тогда как трифенилфосфин замещает одну молекулу CO, возможно, из π-связанных групп $Fe(CO)_3$.

Тетрафенилпроизводное $Fe_2C_{10}H_4O_6$, которое рассматривалось в разделе IV. 4 как $[C_2(C_6H_5)_2]_2Fe_2(CO)_6$, представляет собой основной продукт всех реакций дифенилацетилена и карбонилов железа [248, 368]. По своим свойствам это вещество очень напоминает незамещенное соединение. Оно также термически устойчиво, возгоняется, и его дипольный момент в бензоле составляет 3,3 D, в то время как дипольный момент $Fe_2C_{10}H_4O_6$ составляет 2,86 D. При нагревании или при окислении бромом в ледяной уксусной кислоте или при действии окиси углерода под давлением образуется трикарбонилтетрациклонжелезо.

Но в то же время под действием сильных оснований или активных восстановителей или УФ-излучения $Fe_2C_{10}H_4O_6$ дает трикарбонил-1, 2, 3, 4-тетрафенилбутадиенжелезо. Во всех реакциях, по-видимому, в первую очередь разрываются очень реакционноспособные σ-связи Fe—C, входящие в гетероциклические кольца. Фрагмент $C_4(C_6H_5)_4$ оказывается стабилизированным либо вследствие замещения групп CO с образованием тетрафенилциклопентадиенона, либо в результате замещения двух атомов водорода с образованием тетрафенилбутадиена. Гомолог $Fe_2C_{10}(C_6H_5)_4O_6$, в состав которого вместо гетероциклических $Fe(CO)_3$-групп входит $Fe_2(CO)_5$, содержащая атомы железа,

Рис. 22.

по-видимому, связанные посредством мостиковых CO-групп, может быть получен тем же способом, что и дифенильное производное $Fe_2C_{10}H_4O_6$ [248, 368].

В настоящее время известны комплексы — производные гетероциклических пятичленных колец, отличающиеся от комплексов, содержащих феррациклопентадиен. Пентафенилфосфол, образующийся при взаимодействии $Fe_2C_{10}(C_6H_5)_4O_6$ с $C_6H_5PCl_2$, реагирует с $Fe_3(CO)_{12}$ с образованием желтого $[C_4(C_6H_5)_5P]Fe(CO)_3$ (I, рис. 22), оранжевого $[C_4(C_6H_5)_5P]Fe_2(CO)_6$ (II, рис. 22) и красно-оранжевого $[C_4(C_6H_5)_5P]Fe(CO)_4$, в котором координация осуществляется только вокруг атома фосфора. Из окиси пентафенилфосфола, где донорные свойства атома фосфора блокированы, можно получить комплекс $[C_4(C_6H_5)_5PO]Fe(CO)_3$, аналогичный I [37, 38].

Тетрафенилтиофен-1, 1-диоксид и 2, 5-диметилтиофен-1, 1-диоксид также взаимодействуют с карбонилами железа с образованием бледно-желтого кристаллического трикарбонилпроизводного железа [414]. Исследование электронных спектров этих соединений показало, что они аналогичны электронным спектрам трикарбонилциклопентадиенонжелеза [513]. Большинство последних работ [271] не подтвердило существование дикарбонил-

тиофенжелеза [45]. Реакция $Fe_3(CO)_{12}$ с 2, 2′-дитиенилом $C_8H_6S_2$ приводит к получению кристаллического вещества $(C_8H_6S_2)Fe_2(CO)_6$. Исследование ЯМР-спектров подтверждает, что только одно тиофеновое кольцо связано с железом [495]. Тионафтен реагирует с $Fe_3(CO)_{12}$ с образованием оранжево-красного твердого продукта $(C_8H_6S)Fe_2(CO)_5$: предполагают, что по структуре он аналогичен 2, 2′-дитиенилкомплексу [290]. Трикарбонилтетрафенилтеллурофенжелезо, вероятно, можно получить из $Fe_3(CO)_{12}$ и $C_4(C_6H_5)_4Te$ [38].

6. Циклогексадиен-1, 3-овые комплексы металлов

Хотя, по-видимому, сопряженные двойные связи этих диолефиновых систем имеют тенденцию к образованию π-комплексов, первый циклогексадиен-1, 3-овый комплекс металла был описан только в 1958 г. Халамом и Посоном [218]. В ходе исследования строения бутадиентрикарбонилжелеза, который был выделен

Рис. 23.

ими ранее, они обрабатывали пентакарбонилжелезо циклогексадиеном-1, 3 в автоклаве при 135—140° и выделили вещество состава $C_6H_8Fe(CO)_3$, полностью аналогичное $C_4H_6Fe(CO)_3$. Строение нового комплекса было впоследствии изучено методом ЯМР; и, как оказалось, в этом соединении присутствуют в соотношении 2 : 2 : 4 протоны трех типов. Центральные протоны диена H_3 и H_4 (рис. 23) служат причиной появления двойного дублета при $\tau=4{,}775$; сигналы от концевых протонов диена H_2 и H_5 проявляются при $\tau=6{,}86$, а сигналы от атомов водорода H_1 и H_6 (алифатических) — при $\tau=8{,}37$ [47]. В инфракрасных спектрах $C_6H_8Fe(CO)_3$ присутствуют две полосы валентных колебаний при 2066 и 1978 $см^{-1}$ и характеристическая полоса при 1469 $см^{-1}$, соответствующая координационным двойным связям [47, 218].

$C_6H_8Fe(CO)_3$ представляет собой желтую жидкость, устойчивую на воздухе и легко растворимую в органических растворителях. Попытка отщепить атомы водорода с целью получения бензолсодержащего комплекса оказалась безуспешной [218]. Под действием трифенилметилтетрафторбората происходит отщепление гидрид-иона с образованием $[C_6H_7Fe(CO)_3]BF_4$ [135],

который взаимодействует с нуклеофильными реагентами, например с $NaBH_4$ или NaCN, с образованием производных трикарбонилциклогексадиен-1, 3-железа. Желтый кристаллический $C_6H_7CNFe(CO)_3$, получаемый этим методом, по своим химическим свойствам и ИК-спектрам вполне аналогичен незамещенному $C_6H_8Fe(CO)_3$. При взаимодействии с трифенилметилтетрафторборатом $C_6H_7CNFe(CO)_3$ отщепляет не гидрид-ион, а CN, при этом вновь образуется $[C_6H_7Fe(CO)_3]^+$-катион [173].

Весьма неожиданным оказалось, что трикарбонилциклогексадиен-1, 3-железо также можно получить из $Fe(CO)_5$ и циклогексадиена-1, 4 [13]. Превращение несопряженной системы двойных связей в сопряженную аналогичным образом происходит при взаимодействии $Fe_3(CO)_{12}$ с 2, 4, 6-триметилциклогексадиеном-1, 4, которое ведет к получению желтого кристаллического трикарбонил-2, 4,6-триметилциклогексадиен-1,3-железа [286]. Однако при реакции между 1-метоксициклогексадиеном и карбонилами железа образуется равновесная смесь соответствующих циклогексадиен-1, 3- и циклогексадиен-1, 4-комплексов [457]. Взаимодействие этой смеси с тритилтетрафторборатом в среде метиленхлорида ведет к образованию соли, содержащей трикарбонилгексадиенилжелезо-катион $[CH_3OC_6H_6Fe(CO)_3]^+$. При гидролизе этой соли получается соединение с формулой $C_6H_6OFe(CO)_3$; изучение расщепления и исследования ИК-спектров показывают, что оно содержит таутомер фенола, присоединенный к группе $Fe(CO)_3$ [457].

Другое производное — трикарбонил-α-терпиненжелезо $C_6H_8Fe(CO)_3$ получено из технического лимонена и карбонилов железа [286]. Первоначально полагали, что это соединение содержит в качестве лиганда дипентен [316], однако взаимодействие этого комплекса с трифенилфосфином ведет к выделению α-терпинена; последний при взаимодействии с $Fe_3(CO)_{12}$ может быть превращен в исходный продукт состава $C_{10}H_{16}Fe(CO)_3$ [286]. Бензол с карбонилами железа не образует карбонилбензольных комплексов, но антрацен и $Fe_3(CO)_{12}$ в циклогексане дают кристаллы трикарбонилантраценжелеза оранжевого цвета [473, 494]. Исследования ЯМР-спектров этого соединения показали, что атом железа связан с концевыми циклами, если предположить, что эти циклы ведут себя как циклогексадиен-1, 3-овые системы. Есть сообщения о получении соответствующих производных 9-ацетилантрацена [494].

Трикарбонилоктафтороциклогексадиен-1, 3-железо, образующийся из 1, 3-C_6F_8 или 1, 4-C_6F_8 и $Fe_3(CO)_{12}$ [243, 411], был первым металлоолефиновым комплексом, содержащим наряду с металлом олефин, у которого атомы водорода полностью замещены на галогены. В соответствии с представлениями Дьюара о связеобразовании между олефинами и переходным металлом, именно эти лиганды способны к образованию π-комплексов, как и незамещенные диены. Ослабление донорных свойств π-электронов двойных связей, обусловленное замещением атомов водорода на более электроотрицательные атомы галогена, не подтверждается усилением акцепторного характера разрыхляющих π-орбиталей углерода. Следовательно, перенос электронов от металла к олефинам благоприятен и, следовательно, связь металл — олефин стабилизируется [243].

Строение молекул бесцветного легко возгоняющегося $C_6F_8Fe(CO)_3$ определено рентгенографически [459]. Как показано на рис. 24, молекула циклогексадиена-1, 3 изогнута вдоль

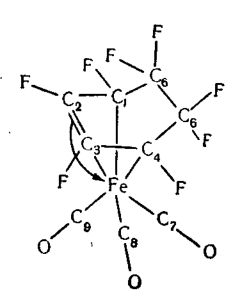


Рис. 24.

оси C_1—C_4 под углом 47,3°, так что стереохимически этот цикл очень похож на молекулу замещенного бензола в $C_5H_5RhC_6(CF_3)_6$. Длины связи металл — углерод в этом соединении следующие: Fe—C_1 = Fe—C_4 = 1,993 Å, Fe—C_2 = Fe—C_3 = = 2,06 Å, Fe—C_5 = Fe—C_6 = 2,89 Å и Fe—C_7 = Fe—C_8 = Fe—C_9 = = 1,801 Å. Как и в различных других комплексных производных трикарбонилжелеза, три CO-группы не располагаются симметричным образом; углы CO—Fe—CO составляют 89,6, 97,8 и 97,8°.

В соответствии со структурой, показанной на рис. 24, спектр ядерного ^{19}F-резонанса $C_6F_8Fe(CO)_3$ содержит четыре сигнала одинаковой интенсивности, два из которых появляются при высоких значениях поля, или в «олефиновой» области и два — при более низких значениях поля, или в «алифатической» области. Расщепление между алифатическими атомами фтора по величине того же самого порядка, что и химический сдвиг между ними, так что симметрия спектра такая же, как и у AB-пары [243]. Различные резонансные частоты атомов F групп CF_2 соответствуют различным длинам связи фтор—железо.

В ИК-спектрах $C_6F_8Fe(CO)_3$ полосы поглощения валентных колебаний группы CO лежат при 2108, 2054 и 2018 *см*$^{-1}$, т. е. при более высоких волновых числах, чем в спектрах незамещенных циклогексадиен-1,3-овых комплексов. Такое усиление обратного взаимодействия между металлом и перфторолефином, вероятно, приводит к уменьшению кратности связи металл—углерод, и, следовательно, полоса поглощения CO-группы должна появиться при более высоких волновых числах. Сильное поглощение при 1550 *см*$^{-1}$ вызвано валентными колебаниями C=C, что на 200 *см*$^{-1}$ ниже по сравнению со свободным октафтороциклогексадиеном-1,3 [243]. $C_6F_8Fe(CO)_3$ взаимодействует с CsF с образованием устойчивого комплексного аниона трикарбонилмонофтороциклогексенилжелеза.

Желтый устойчивый на воздухе $[C_5H_5Fe(CO)_2C_6H_8]PF_6$, рассматриваемый нами как пример катионного комплекса циклогексадиен-1,3-железа, можно получить из $C_5H_5Fe(CO)_2Br$, $ZnCl_2$ и 1,3-C_6H_8 [134]. Диеновый углеводород выступает здесь как монодентатный лиганд, следовательно, в молекуле присутствует некоординированная двойная связь и инфракрасный спектр содержит полосу высокой интенсивности при 1621 *см*$^{-1}$.

Первым комплексом металла, содержащим две координированные молекулы циклогексадиена-1,3, был желтый диамагнитный $(C_6H_8)_2Mo(CO)_2$, образующийся из $Mo(CO)_6$ и циклогексадиена-1,3 при высокой температуре [140] или, со значительно лучшим выходом, при ультрафиолетовом облучении трикарбонилмезитиленмолибдена и циклогексадиена-1,3 в пентане [239]. Попытки получить аналогичный $(C_6H_8)_2Cr(CO)_2$ путем замещения $Cr(CO)_6$ долгое время успеха не имели; удалось получить лишь небольшие количества $C_6H_6Cr(CO)_3$, что указывает на тенденцию циклогексадиена-1,3 к ароматизации [195]. Однако индуцированная ультрафиолетовым светом реакция между трикарбонилмезитиленхромом и C_6H_8 приводит к получению желаемого продукта [239]. Оба комплекса $(C_6H_8)_2Cr(CO)_2$ и $(C_6H_8)_2Mo(CO)_2$ совершенно устойчивы на воздухе, могут возгоняться в вакууме при $\sim 50°$ и очень хорошо растворимы в органических растворителях. В инфракрасных спектрах проявляются по две полосы валентных колебаний CO-групп {$(C_6H_8)_2Cr(CO)_2$: 1975 и 1931 *см*$^{-1}$; $(C_6H_8)_2Mo(CO)_2$: 1970, 1912 *см*$^{-1}$}, так что CO-группы, по-видимому, находятся в *цис*-положении. ЯМР-спектры бензольного раствора $(C_6H_8)_2Mo(CO)_2$ содержат три резонансные линии с отношением интенсивностей 2 : 2 : 4. Полоса при $\tau=8{,}5$ отвечает «алифатическим» протонам H_1 и H_6 (обозначения см. рис. 23); слегка расщепленная полоса при $\tau=7{,}4$ отвечает концевым олефиновым протонам H_2 и H_5 и двойной дублет при $\tau=5{,}8$ — центральным олефиновым протонам H_3 и H_4 [190, 239].

В случае $Co_2(CO)_8$ было успешно осуществлено замещение координированной окиси углерода на циклогексадиен-1,3. В то время как при 60—80° образуются только небольшие количества золотисто-желтого дикарбонилциклогексадиен-1,3-кобальта [443, 444], повышение температуры до 130° приводит к увеличению выхода до 75%. Степень агрегации $C_6H_8Co(CO)_2$ до сих пор точно не известна. Кроме полос валентных колебаний концевых групп CO при 2045 и 2015 *см*$^{-1}$, инфракрасные спектры содержат интенсивную полосу при 1809 *см*$^{-1}$. Поэтому Уинкхаус и Уилкинсон [443, 444], приписывавшие полосу при 1809 *см*$^{-1}$ наличию мостиковых CO-групп, по аналогии с $Co_2(CO)_8$ постулировали димерный характер этого комплекса. Однако работами других авторов было показано, что дикарбонилциклогексадиен-1,3-кобальт парамагнитен, содержит по крайней мере один неспаренный электрон и мономерен в бензольном растворе. Возможно, что для диссоциации димера $[C_6H_8Co(CO)_2]_2$ требуется небольшая энергия, так что вещество может существовать как в мономерной, так и в димерной формах. Как показали спектроскопические исследования, взаимодействие $Co_2(CO)_8$ с циклогексадиеном-1,3 может также повлечь за собой образование монозамещенного продукта $C_6H_8Co_2(CO)_6$ [444], но никаких аналитических доказательств этого до сих пор не получено.

Циклогексадиен-1,3-циклопентадиенилкобальт может быть получен из $C_5H_5Co(CO)_2$ и 1,3-C_6H_8 с использованием УФ-облучения [295] или при нагревании до высокой температуры в растворе этилциклогексана [292]. Соответствующий комплекс родия $C_5H_5RhC_6H_8$ был получен аналогичным образом при взаимодействии $C_5H_5Rh(CO)_2$ с циклогексадиеном-1,3 в растворе пентана под действием УФ-облучения [33]. ЯМР-спектр этого соединения содержит четыре резонансных сигнала при $\tau=5{,}48$; 5,75; 6,95 и 9,1 с отношением интенсивностей 5 : 2 : 2 : 4. Отщепление гидрид-иона как от $C_5H_5CoC_6H_8$, так и от $C_5H_5RhC_6H_8$ под действием трифенилметилтетрафторбората приводит к образованию катиона $[C_5H_5MC_6H_6]^{2+}$; катион $[C_5H_5MC_6H_7]^+$, образования которого можно было бы ожидать при этой реакции, до сих пор не был выделен [33, 136].

Смешанные циклопентадиенилкарбонильные комплексы марганца и ванадия также можно использовать в качестве исходных веществ при получении циклогексадиен-1,3-овых комплексов этих металлов. Под действием УФ-облучения $C_5H_5V(CO)_4$ и 1,3-C_6H_8 образуют диамагнитные кристаллы $C_5H_5VC_6H_8(CO)_2$, возгоняющиеся в вакууме при 90—100°. Полного замещения CO-групп не удается достигнуть даже в более жестких условиях

[144]. Как ни странно, но инициированное УФ-облучением взаимодействие трикарбонилциклопентадиенилмарганца с циклогексадиеном-1,3 протекает иным образом. При тщательной возгонке реакционной смеси при 55—70° можно получить небольшие количества желто-коричневого кристаллического $C_5H_5MnC_6H_8(CO)_2$ [141]. Он образуется со значительно лучшим выходом, если полученный фотохимически комплекс $C_5H_5Mn(CO)_2$(ТГФ) (ТГФ — тетрагидрофуран) растворить при низкой температуре в циклогексадиене-1,3, а затем оставить нагреваться до 20°; обладающий более слабыми донорными свойствами тетрагидрофуран замещается диолефином [142]:

$$C_5H_5Mn(CO)_2(\text{ТГФ}) + C_6H_8 \longrightarrow C_5H_5MnC_6H_8(CO)_2 + \text{ТГФ}.$$

Как и при получении $[C_5H_5FeC_6H_8(CO)_2]^+$, в этом случае также образуется циклогексадиен-1,3-овый комплекс, в котором

Рис. 25.

диеновый углеводород является монодентатным аддендом. Наличие свободной двойной связи подтверждается присутствием в ИК-спектре полосы при 1621 *см*$^{-1}$, в то время как две ожидаемые полосы валентных колебаний CO найдены при 1976 и 1916 *см*$^{-1}$.

Второе темно-желтое вещество с формулой $C_6H_8[C_5H_5Mn(CO)_2]_2$ выделено путем экстракции углеводородами остатка после возгонки [141]. Очевидно, первый продукт реакции $C_5H_5MnC_6H_8(CO)_2$ взаимодействует с фрагментом $[C_5H_5Mn(CO)_2]$, образующимся в качестве промежуточного радикала при УФ-облучении, при этом образуется соединение с циклогексадиеном-1,3 в качестве мостика. Комплекс $C_6H_8[C_5H_5Mn(CO)_2]_2$ устойчив на воздухе в твердом состоянии, нерастворим в воде, трудно растворим в спирте и легко растворим в других органических растворителях. Он не возгоняется в вакууме, но разлагается выше 120°. ЯМР-спектры находятся в полном согласии со структурой диенового лиганда, показанной на рис. 25. Кроме интенсивного сигнала от десяти циклопентадиенильных протонов, наблюдаются три дополнительные группы резонансных линий с соотношением интенсивностей

$2(H_{3,4}) : 2(H_{2,5}) : 4(H_{1,6})$. Полосы CO в ИК-спектре появляются при 1969 и 1912 *см*$^{-1}$, так что присутствие мостиковых CO-групп исключено [141, 142].

На основе исследований ИК-спектров можно предполагать, что под действием особенно продолжительного и интенсивного УФ-облучения в очень небольших количествах образуется третий продукт реакции — красный кристаллический $C_5H_5MnC_6H_8CO$; однако пока еще нет точных аналитических данных, подтверждающих образование этого соединения [142]. Близкий по свойствам циклогексадиен-1,3-овый комплекс вольфрама $C_5H_5WC_6H_8COH$ выделен при взаимодействии соли $[C_5H_5WC_6H_6(CO)]PF_6$ с $NaBH_4$ в водном метаноле. Первоначально предложенная структура основана на данных исследования ЯМР-спектров бензольного раствора вещества; ЯМР-спектры содержат в области высоких значений поля линию ($\tau \sim 18$), отвечающую прямой связи металл—водород. Аналогичная полоса, обусловленная валентными колебаниями W—H, присутствует в ИК-спектре при 1851 *см*$^{-1}$. $C_5H_5WC_6H_8COH$ не реагирует с водными растворами щелочей, но разлагается кислотами [469].

Известны также циклогексадиен-1,3-овые комплексы железа, рутения и осмия общей формулы $C_6H_6MC_6H_8$, не содержащие CO-групп, стабилизирующих связи олефин—металл. Первый представитель соединений этого типа $C_6H_6RuC_6H_8$ получен Джонсом и Уилкинсом [266] в 1961 г. путем восстановления катиона $[Ru(C_6H_6)_2]^{2+}$ с помощью $NaBH_4$ в диметиловом эфире этиленгликоля. Желто-зеленые, не устойчивые на воздухе кристаллы комплекса растворимы в органических растворителях, но эти растворы легко разлагаются даже в отсутствие кислорода. В результате связывания гидрид-иона трифенилметилтетрафторборатом регенерируется [265] катион $[Ru(C_6H_6)_2]^{2+}$.

Об общем методе синтеза всех трех гомологов этого ряда $C_6H_6FeC_6H_8$, $C_6H_6RuC_6H_8$ и $C_6H_6OsC_6H_8$ из MCl_3, *изо*-C_3H_7MgBr, 1,3-C_6H_8 и диэтилового эфира уже говорилось в разделе III.6. Выход $C_6H_6FeC_6H_8$ составляет 35%, в то время как $C_6H_6OsC_6H_8$ образуется с выходом до 0,2%; возможно, это объясняется различной устойчивостью промежуточных алкильных производных металлов. Термическая устойчивость комплексов сильно уменьшается при переходе от комплексов железа к комплексам осмия; та же закономерность наблюдается и в отношении устойчивости к кислороду. Как и следовало ожидать, спектры всех трех гомологов совершенно аналогичны; в инфракрасной области спектра заметные отличия показывают только колебания связи металл—цинк. Относительное положение сигналов протонов в ЯМР-спектрах показано в табл. 8 [151].

Приведенные в таблице данные показывают постоянство положения сигнала протонов бензола, в то время как резонансные линии олефиновых протонов $H_{3,4}$ и $H_{2,5}$ смещаются в направлении понижения τ-значений при переходе от $C_6H_6FeC_6H_8$ к $C_6H_6OsC_6H_8$. Константы сдвига комплексов железа и осмия характерны для систем типа A_2B_2, но соединение рутения составляет исключение [151, 265].

Таблица 8

ЯМР-СИГНАЛЫ ДЛЯ КОМПЛЕКСОВ $C_6H_6MC_6H_8$
(τ-ЗНАЧЕНИЯ ИЗМЕРЕНЫ В БЕНЗОЛЕ)

Интенсивность	Отнесения [a]	$C_6H_6FeC_6H_8$	$C_6H_6RuC_6H_8$	$C_6H_6OsC_6H_8$
6	$H_{бензол}$	5,13	5,00	5,08
2	$H_{3,4}$	5,42	5,08	4,68
2	$H_{2,5}$	7,48	6,73	6,58
4	$H_{1,6}$	8,6	~8,17	8,08

[a] Обозначения см. рис. 23.

При взаимодействии $AgBF_4$ и циклогексадиена-1,3 в эфире образуется аддукт 1 : 1 [393]. Здесь проявляется аналогия с уже описанной реакцией $AgBF_4$ и циклопентадиена. Образующееся белое кристаллическое вещество устойчиво при комнатной температуре в отсутствие воздуха, легко растворимо в воде, но лишь слегка растворимо в неполярных органических растворителях. Основываясь на данных исследования ИК-спектров, можно предположить, что аддукты с циклопентадиеном и циклогексадиеном-1,3 имеют сходное строение.

Так как *циклогексадиенильные комплексы металлов* впервые были получены из свободного циклогексадиена-1,3, следует рассмотреть подробнее свойства этого соединения. Формально C_6H_7-группа отличается от C_5H_5 только наличием дополнительной метиленовой группы в цикле, и, следовательно, делокализация π-электронов не должна распространяться на все атомы углерода. Очевидно, в силу такого малосимметричного распределения заряда группа C_5H_5 образуется более легко из C_5H_6, чем группа C_6H_7 из C_6H_8 в аналогичных условиях. Однако состав и свойства циклогексадиенильных комплексов металлов соответствует составу и свойствам аналогичных циклопентадиенильных соединений.

Существование группы C_6H_7 как лиганда π-комплексов металлов было описано в 1960 г. в двух независимых публикациях. Уинкхаус и Уилкинсон [442] получили желтый, устойчивый на воздухе комплекс $C_6H_7Mn(CO)_3$ при взаимодействии $Mn_2(CO)_{10}$ и 1,3-C_6H_8 при 140—160°, а Фишер и Фишер [135] получили

изоэлектронный катион $[C_6H_7Fe(CO)_3]^+$ путем связывания гидрид-иона трикарбонилциклогексадиен-1,3-железа трифенилметилтетрафторборатом. Последующее детальное исследование этих соединений позволило дать очень точную характеристику циклогексадиенильных систем.

$C_6H_7Mn(CO)_3$ более легко образуется в результате восстановления $[C_6H_6Mn(CO)_3]^+$ с помощью $NaBH_4$ в водном растворе или $LiAlH_4$ в эфире.

$$[C_6H_6Mn(CO)_3]^+ \underset{-H^-}{\overset{+H^-}{\rightleftarrows}} C_6H_7Mn(CO)_3.$$

Обратная реакция протекает при взаимодействии с четыреххлористым углеродом или с другим соединением, например трифенилметилтетрафторборатом, связывающим гидрид-ион [440—442].

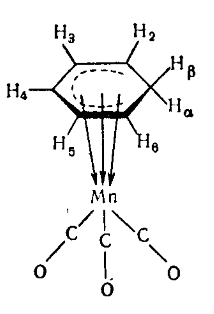


Рис. 26.

Истинное строение молекулы $C_6H_7Mn(CO)_3$ пока не известно. Три полосы валентных колебаний группы CO, наблюдаемые в ИК-спектре, указывают на более низкую симметрию, чем в $C_5H_5Mn(CO)_3$; причем предполагается, что свободное вращение циклического лиганда вокруг оси связи металл—цикл становится невозможным [173, 440]. Циклогексадиенильная группа может быть плоской или же метиленовая группа может выступать на плоскости цикла либо в направлении атома металла, либо от него. Так как связывание гидрид-иона протекает очень легко и полоса валентных колебаний CH лежит при ~2830 *см*$^{-1}$, т. е. чрезвычайно низко, допускается стерическое взаимодействие между атомом водорода H_α (рис. 26) и металлом. В дейтерированном комплексе $C_6H_6DMn(CO)_3$, приготовленном с использованием $LiAlD_4$, поглощение в ИК-области смещается с 2830 до 2120 *см*$^{-1}$ ($\nu_{CH}/\nu_{CD}=1,34$) [440]. В соответствии с данными ИК-спектроскопии сигнал протонного резонанса CH_2-группы в $C_6H_7Mn(CO)_3$ расщеплен на два. Исследования ЯМР-спектров показывают, что протоны H_4, $H_{3,5}$, $H_{2,6}$ не эквивалентны, хотя

можно предположить, что плотность π-электронов на атомах C_{2-6} приблизительно одинакова.

Оранжевый кристаллический трикарбонил-1-метилциклогексадиенилмарганец получается при реакции $[C_6H_6Mn(CO)_3]^+$ и CH_3Li. Сравнивая ЯМР-спектр этого соединения с ЯМР-спектром комплекса металла, содержащего замещенный в положении 1 циклопентадиен, можно предположить, что они содержат метильную группу в *экзо*-положении [480]. Замещенные производные трикарбонилциклогексадиенилмарганца образуются из

Рис. 27.

Рис. 27а.

соответствующего катиона $[ArMn(CO)_3]^+$ (Ar = толуол, мезитилен, гексаметилбензол, нафталин) и $NaBH_4$. Этот общий метод получения, как предполагают, включает стадию образования связи металл—водород с последующим переносом атома водорода к циклу [440]; при этом возможно образование промежуточной многоцентровой системы, показанной на рис. 27 [173]. В качестве побочного продукта при восстановлении $[C_6H_6Mn(CO)_3]^+$ гидридами $NaBH_4$ или $LiAlH_4$, вероятно, образуется [439] гидридный комплекс $C_6H_8MnH(CO)_3$, но здесь необходимы дополнительные исследования этого вещества.

Тетрафторбораттрикарбонилциклогексадиенилжелезо (схему получения см. рис. 27а) образует бледно-желтые диамагнитные кристаллы, вполне устойчивые на воздухе и растворимые в воде, диметилсульфоксиде и диметилформамиде, но нерастворимые в менее полярных растворителях. Катион $[C_6H_7Fe(CO)_3]^+$, устойчивый в водном растворе, можно осадить тетрафенилборатом,

перхлоратом или гексафторфосфатом. Спектры тетрафторбората очень напоминают спектры трикарбонилциклогексадиенилмарганца. Расщепление пяти резонансных линий протонов H_4, $H_{3,5}$, $H_{2,6}$, H_β и H_α (обозначения соответствуют рис. 26) в ЯМР-спектре в жидком SO_2 служит определенным доказательством правильности такого отнесения. Несколько неожиданно, что протоны H_α и H_β, которые должны были образовывать пару AB, не дают квартета линий; вместо этого один из протонов дает два синглета при $\tau = 8{,}11$ и 7,85, а другой — два триплета при $\tau = 7{,}09$

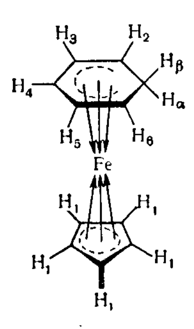


Рис. 28.

и 6,86. По-видимому, это связано с тем, что циклогексадиенильный цикл не является совершенно плоским и CH_2-группа не находится в плоскости, образуемой остальными пятью атомами углерода. Протоны H_α и H_β образуют различные углы с протонами H_2 и H_6 и, следовательно, имеют различные константы спин-спинового взаимодействия.

Оранжево-красный кристаллический $C_6H_7FeC_5H_5$ также представляет собой циклогексадиенильный комплекс железа; он образуется при восстановлении катиона $[C_6H_6FeC_5H_5]^+$ литийалюминийгидридом. Вначале считали, что этот комплекс имеет состав $C_6H_6FeC_5H_6$ [212]. Однако детальный анализ ЯМР-спектров показал, что возникновение трех групп резонансных линий с соотношением интенсивностей 1 : 7 : 4 должно быть отнесено за счет протонов H_4, $(5H_1 + H_3 + H_5)$ и $(H_\alpha + H_\beta + H_2 + H_6)$ соответственно, и, следовательно, необходимо принять структуру, изображенную на рис. 28 [265].

Изоэлектронный бензолциклогексадиенилрений $C_6H_7ReC_6H_6$ аналогичным образом образуется из катионного комплекса $[Re(C_6H_6)_2]^+$ и $NaBH_4$ или $NaAlH_4$ в диметиловом эфире этиленгликоля [265, 266]. Он также представляет собой красно-оранжевое твердое вещество, не устойчивое на воздухе и немедленно разлагающееся в четыреххлористом углероде. Второй

комплекс — циклогексадиенилрений $C_6(CH_3)_6HRe(CO)_3$ бледно-желтого цвета получается из $[C_6(CH_3)_6Re(CO)_3]ClO_4$ и $LiAlH_4$ в среде эфира [441].

Взаимодействие $[Ru(C_6H_6)_2]^{2+}$ с $NaBH_4$ в среде тетрагидрофурана, как уже указывалось выше, приводит к получению с хорошим выходом $C_6H_6RuC_6H_8$. Но если вести восстановление литийалюминийгидридом в среде диметилового эфира этиленгликоля или влажного тетрагидрофурана, образуются небольшие количества изомера $Ru(C_6H_7)_2$. Полное разделение этих двух веществ пока не представляется возможным [265].

1-Фенилциклогексадиенильные комплексы марганца $[C_6H_5C_6H_6Mn(CO)_3]$, железа $[C_6H_5C_6H_6FeC_5H_5]$ и рутения $[Ru(C_6H_6C_6H_5)_2]$ можно выделить при взаимодействии эфирного раствора фениллития с соответствующими комплексами катионного типа: $[C_6H_6Mn(CO)_3]^+$, $[C_6H_6FeC_5H_5]^+$ и $[Ru(C_6H_6)_2]^{2+}$ [265]. Полученные бледно-желтые (комплекс марганца), красные (комплекс желёза) или желтые (комплекс рутения) кристаллы совершенно устойчивы на воздухе и в целом менее реакционноспособны, чем незамещенные соединения. Наблюдаемые в ЯМР-спектре сигналы поглощения протонов H_4, $H_{3,5}$ и $H_{2,6}$ (обозначения соответствуют рис. 26 и 28) всегда появляются как три отдельных триплета с отношением интенсивностей 1 : 2 : 2, но сигнал, отнесенный за счет H_α-протона в незамещенных комплексах, может не наблюдаться.

7. Комплексные соединения металлов с хинонами

Хиноны можно рассматривать как производные циклогексадиена-1,4. Пока никаких комплексов металлов и этого диолефина не было описано, так как все попытки получить такие комплексы приводили к перегруппировке и образованию сопряженного изомера циклогексадиена-1,3. Однако в действительности хиноны и дурохиноны образуют с металлами устойчивые комплексы, так как они содержат низколежащую (с энергетической точки зрения), незанятую молекулярную орбиталь, аналогичную соответствующей орбитали в циклопентадиенонах [43]. Вследствие этого они способны отдавать отрицательный заряд атому металла, в результате происходит образование π-связи, характерной для ненасыщенного лиганда.

Первый комплекс с хиноном — оранжевый кристаллический трикарбонилдурохинонжелезо получен Штернбергом, Маркби и Вендером в 1958 г. при взаимодействии $Fe(CO)_5$ с бутин-2-ном на солнечном свету [391]. Его строение обычно доказывается с помощью реакции разложения. На воздухе он медленно разлагается с выделением дурохинона. Под действием кислоты

в соответствии с приведенной ниже реакцией образуются дурохинон и окись углерода (в соотношении 1 : 3).

$$(CH_3)_4C_6O_2 \cdot Fe(CO)_3 + 2HCl \longrightarrow (CH_3)_4C_6(OH)_2 + FeCl_2 + 3CO$$

В присутствии ^{14}CO обмену подвергаются только внутрисферные молекулы CO, а группы CO хинона в обмен не вступают [391].

УФ-спектры свежеприготовленных растворов трикарбонилдурохинонжелеза в метиленхлориде содержат максимумы при 264, 296 и 350 *ммк*. Шраулер и Кратель [513] недавно опубликовали диаграмму молекулярных орбиталей, согласующуюся с этими данными.

Так как дурогидрохинон образуется при УФ-облучении спиртового раствора $[Mn(CO)_5]^-$ в присутствии избытка бутина-2 с последующим разложением кислотой [319], то следует ожидать образования промежуточного аниона $[DQMn(CO)_3]^-$, изоэлектронного с $DQFe(CO)_3$ (DQ здесь и дальше обозначает дурохинон). Производное незамещенного хинона трикарбонилхинонжелезо может образоваться в качестве промежуточного продукта в синтезе гидрохинона по методу Реппе из $Fe(CO)_5$ и ацетилена [363].

В последние годы Шраулер и Тире получили многочисленные комплексы никеля с хиноном и детально изучили их свойства и строение. Одним из первых был получен красный кристаллический *бис*-(дурохинон)никель(0), образующийся с хорошим выходом из $Ni(CO)_4$ и дурохинона в бензоле [374, 375]. Он совершенно устойчив на воздухе вплоть до 205° и разлагается разбавленными кислотами. В ИК-спектре полоса поглощения, соответствующая колебаниям кетонной CO-группы, лежит при 1577 $см^{-1}$, т. е. на ~52 $см^{-1}$ ниже по сравнению со свободным дурохиноном, что указывает на поляризацию карбонильных групп, которая может быть обусловлена переносом заряда от металла на низколежащую вакантную молекулярную орбиталь дурохинона. Хорошая растворимость $Ni(DQ)_2$ в полярных органических растворителях согласуется с таким распределением зарядов.

Никаких других комплексов, подобных *бис*-(дурохинон)никелю(0), нельзя получить ни из *п*-бензохинона, *п*-толухинона, *п*-ксилохинона, различных *о*-хинонов или хлоранила и $Ni(CO)_4$

[374, 375]. Очевидно, эти хиноны окисляют нульвалентный никель, так как образующийся черный некристаллический парамагнитный продукт взаимодействует с разбавленными кислотами с образованием иона никеля Ni^{2+} и соответствующего хинона или хингидрона. Даже *бис*-(триметилхинон)никель(0) не может быть получен [370, 378].

Причина различий в реакционной способности отдельных хинонов в отношении $Ni(CO)_4$, возможно, зависит от разности соответствующих энергетических термов хинонов. Если разность энергий наиболее низких валентных $2b_{2g}$-орбиталей хинона достаточно велика и их энергия становится меньше, чем энергия $3d$ — $4s$-орбиталей никеля, то происходит полный перенос электронов от металла к лигандам, т. е. образуется ион металла и гидрохинон или хингидрон. Так как замещение ненасыщенной органической молекулы метильной группой всегда приводит к уменьшению эффективных кулоновских термов, $3d$ — $4s$-орбитали никеля, возможно, лежат между b_{3g}- и $2b_{2g}$-орбиталями дурохинона, и комплексообразование в этом случае возможно. Если в состав молекулы хинона входят заместители, которые уменьшают кулоновский терм более значительно, чем метильная группа, то b_{3g}-орбитали еще могут комбинироваться с орбиталями никеля, но вакантные $2b_{2g}$-орбитали должны обладать гораздо более высокой энергией, чем орбитали никеля, так что обратное взаимодействие возможно только в незначительной степени [375]. Схема орбиталей *бис*-(дурохинонникеля)(0) по Шрауцеру и Тире [379] показана на рис. 29. Двадцать четыре из двадцати шести электронов занимают связывающие и несвязывающие орбитали, а два электрона находятся на разрыхляющей орбитали.

Поглощение в УФ-области спектра при 307 *ммк* вызвано $b_{3g} \rightarrow 2b_{2g}$-переходом в $Ni(DQ)_2$; как и следовало ожидать, полоса смещена в область более коротких длин волн по сравнению со свободным дурохиноном. Судя по интенсивности полосы, $Ni(DQ)_2$ в растворе обладает симметрией D_{2h}, т. е. осуществляется зеркальное отраженное окружение циклических лигандов. В УФ-спектре есть дополнительная полоса при 256 *ммк* ($2b_{1u} \rightarrow 2b_{2g}$-переход) и два интенсивных максимума при 398 и 225 *ммк*, первый из которых соответствует переносу заряда, т. е. переходу наиболее высокой занятой орбитали никеля на более низкую вакантную орбиталь дурохинона [379].

Смешанные ди- и олигоолефиндурохинонникелевые комплексы были получены из *бис*-(дурохинонникеля)(0) или тетракарбонилникеля. Если $Ni(DQ)_2$ нагревать в высококипящем растворителе, одна молекула дурохинона отщепляется и образуется фиолетовое нерастворимое вещество эмпирической формулы $Ni(DQ)$. Этот продукт, возможно, является полимерным и легко диспропорционирует на *бис*-(дурохинонникель)(0) и никель [370, 376]. Если термическое разложение $Ni(DQ)_2$ проводить в присутствии ди- или олигоолефина, то олефин взаимодействует с образующимся вначале мономерным фрагментом $Ni(DQ)$, при этом образуются очень устойчивые комплексы состава (олен)NiDQ. Это соединение может быть получено с высоким выходом при взаимодействии $Ni(CO)_4$ с дурохиноном и

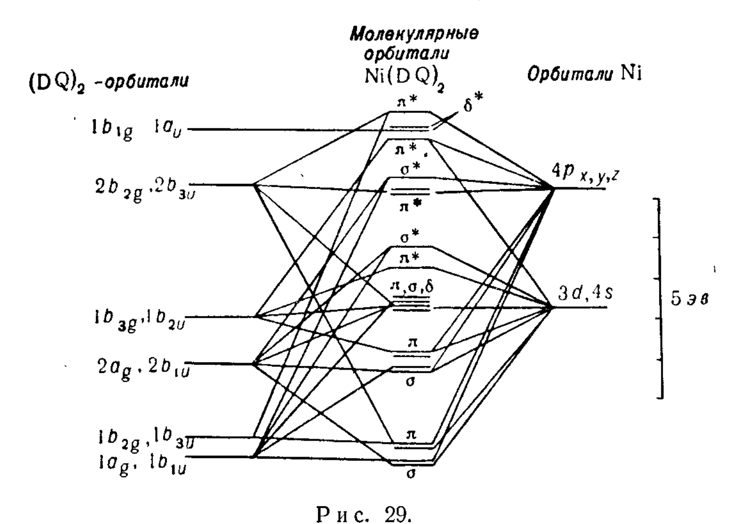


Рис. 29.

избытком олефина [375, 376, 378]. В силу стерических причин в этой реакции можно использовать только те олефины, в которых двойные связи параллельны или почти параллельны; примером таких олефинов могут служить норборнадиен, циклооктадиен-1,5, циклооктатриен-1,3,5, циклооктатетраен или дициклопентадиен. Взаимодействие $Ni(DQ)_2$ или смеси $Ni(CO)_4$ и дурохинона с диенами-1,3, например бутадиеном, циклогексадиеном-1,3, циклооктадиеном-1,3 или циклопентадиеном не приводит к образованию комплекса.

Комплексы (олен)Ni(DQ) образуют красные диамагнитные кристаллы, которые, за исключением (нор-C_7H_8)Ni(DQ), устойчивы на воздухе, легко растворимы в полярных растворителях и умеренно растворимы в петролейном эфире и в воде. Растворимость в воде указывает на разделение заряда в комплексных молекулах, что подтверждается как измерением дипольных моментов, так и спектроскопически. Понижение частот валентных колебаний групп CO дурохинона, составляющее не менее 83 $см^{-1}$

(табл. 9), подтверждает, что хинон принимает большую часть отрицательного заряда металла, возникающего вследствие образования π-донорных связей; и, следовательно, $C_8H_8Ni(DQ)$, например, может преимущественно существовать в формах II и III (рис. 30) [376].

Дипольные моменты комплексов (олен)Ni(DQ) в бензоле приведены в табл. 9. Обнаруженный порядок может зависеть

Рис. 30.

от полярности связи никель—олефин и, следовательно, грубо пропорционален донорным свойствам олефиновых лигандов [376]. Дипольный момент циклооктатриен-2, 4, 6-он-1-дурохинонникеля нельзя измерить, так как его растворимость слишком низка.

Таблица 9

СВОЙСТВА ДИ- И ОЛИГООЛЕФИНДУРОХИНОНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ

Олефин	Температура разложения, °C	μ, D	ν_{CO}, *см*$^{-1}$	$\lambda_{п.з.}$, *ммк*
Циклооктатетраен	165	3,47	1553	361
Циклооктатриен-1,3,5	151—152	3,77	1553	365
Норборнадиен	130	4,07	1546	390
Дициклопентадиен	137	4,23	1553	375
Циклооктадиен-1,5	205	4,30	1553	369
Циклооктатриен-2,4,6-он-1	123—125		1565	371

Вследствие наличия дополнительных CO-групп в циклооктатриеноне полярность комплексной молекулы в этом случае возрастает, что приводит к повышению растворимости этого соединения в воде [378]. В табл. 9 также указаны длины волн

полос переноса заряда $\lambda_{п.з.}$; эти переходы всегда отличаются высокой интенсивностью. В то же время УФ-спектры комплексов, за исключением циклооктатриен-2, 4, 6-он-1-дурохинонникеля, не содержат дополнительных полос по сравнению с $Ni(DQ)_2$. Переход $b_{3g} \rightarrow 2b_{2g}$, наблюдаемый в $Ni(DQ)_2$ при 307 *ммк*, появляется между 292 и 322 *ммк*, тогда как переход $2b_{1u} \rightarrow 2b_{2g}$ изменяется очень мало в случае некоторых этих соединений.

ЯМР-спектры производных ди- и олигоолефиндурохинонникеля, содержащих симметричный олефин (например, нор-C_7H_8, C_8H_8, C_8H_{12}), содержат только один сигнал, обусловленный присутствием двенадцати протонов дурохинона. В спектре $C_8H_{10}Ni(DQ)$ сигнал расщепляется на два, а в спектре $C_8H_8ONi(DQ)$ — на пять. Это, возможно, вызвано экранизирующим эффектом асимметричных олефинов. Наблюдаемое расщепление показывает, что лиганды в этих комплексах не могут вращаться вокруг главной оси молекулы при комнатной температуре, так как в противном случае в ЯМР-спектрах должен был бы быть только один сигнал [378].

Комплексы (олен)Ni(DQ) легко вступают в реакцию внутрисферного замещения. Исследование реакций обмена показывает, что устойчивость комплексов возрастает в ряду

$$C_8H_8Ni(DQ) < \text{нор-}C_7H_8Ni(DQ) < C_{10}H_{12}Ni(DQ) < 1{,}5\text{-}C_8H_{12}Ni(DQ),$$

что согласуется с порядком изменения дипольных моментов. Скорости реакций (олен)Ni(DQ) и диметилглиоксима в смеси этилового спирта и тетрагидрофурана возрастают в обратном порядке [378].

Циклооктадиен-1, 5 является в настоящее время единственным олефином, который образует олефинхинонникелевые комплексы не только с дурохиноном, но и с другими хинонами. Красное твердое вещество общей формулы $C_8H_{12}Ni(Q)$ (Q=триметил-*п*-бензохинон, 2, 5- и 2, 6-диметил-*п*-бензохинон, *d, l*, α-токохинон) образуется из $Ni(CO)_4$ и соответствующего хинона в присутствии циклооктадиенов-1, 5 [376—378]. Свойства этих соединений очень похожи на свойства $(C_8H_{12})Ni(DQ)$, но они более растворимы в воде и имеют более высокие дипольные моменты (для циклооктадиен-1, 5-триметил-*п*-бензохинонникеля $\mu = 4{,}78D$), что определяется более интенсивным разделением зарядов. Это также подтверждается тем, что частоты валентных колебаний CO могут быть по крайней мере на 144 *см*$^{-1}$ ниже по сравнению со свободным хиноном. В результате изучения ЯМР-спектров было высказано предположение, что по структуре комплексы подобны дурохинонникелю, но измерение магнитных моментов этих веществ в твердом состоянии показало, что эта

величина лежит между 1,0 и 2,75 м. Б. Такой парамагнетизм этих соединений, по-видимому, является следствием межмолекулярных переходов электронов от атома никеля к молекуле хинона; это означает, что связь никель—хинон содержит и полярную и ковалентную компоненту. Следовательно, эти сильно выраженные парамагнитные комплексы, особенно комплексы с диметилхинонами, следует в дальнейшем рассматривать не как комплексы нульвалентного никеля, по крайней мере в твердом состоянии, а как соединения, содержащие никель в промежуточном между Ni(0) и Ni(II) состоянии окисления. Это подтверждается, во-первых, тем, что взаимодействие парамагнитного циклооктадиен-1,5-2,5-диметил-*п*-бензохинонникеля с диметилглиоксимом в смеси этанол—тетрагидрофуран протекает в 7 раз быстрее, чем взаимодействие соответствующего диамагнитного комплекса с дурохиноном, и, во-вторых, тем, что интенсивности полосы хинона и полосы переноса заряда в УФ-спектрах ниже, чем в УФ-спектрах преимущественно «ковалентного» комплекса $C_8H_{12}Ni(DQ)$.

Однако на основе рассмотрения спектров переноса заряда можно сделать вывод, что ковалентная составляющая связи присутствует в комплексе как в 2,5-, так и 2,6-диметил-*п*-бензохинона и что никель не полностью окисляется до двухвалентного состояния. При взаимодействии $Ni(CO)_4$ с 2,3-диметил-*п*-бензохиноном в присутствии C_8H_{12} происходит полное окисление никеля и образуется соль Ni(II) с 2,3-диметилгидрохиноном. Здесь π-донорные свойства хинона проявляются совсем незначительно, так как кулоновское отталкивание олефиновых атомов углерода очень высоко и, следовательно, комплексообразование невозможно [378, 379].

Очень устойчивый дурохиноновый комплекс кобальта $C_5H_5Co(DQ)$ образуется из $C_5H_5Co(CO)_2$ и дурохинона в растворителях с высокой температурой кипения [380]. Это красно-коричневое возгоняющееся твердое вещество обладает средней растворимостью в органических растворителях, но очень хорошо растворяется в воде. Присоединение протона к карбонильной группе, которое происходит в концентрированной кислоте, было подтверждено исследованием ЯМР-спектров. При 460, 388, 312 и 250 *ммк* в УФ-спектрах наблюдаются максимумы, которые можно отнести за счет переходов, аналогичных протекаемым в комплексах (олен)Ni(DQ). Более высокая устойчивость $C_5H_5Co(DQ)$ по сравнению с соединениями никеля, возможно, обусловлена тем, что в соединении кобальта все электроны, принимающие участие в образовании связи, могут оказаться на связывающих или несвязывающих орбиталях [379, 380].

Соответствующие соединения родия и иридия образуются при взаимодействии в тетрагидрофуране натриевого производного циклопентадиена с галогенпроизводными дурохинонродия и дурохинониридия, получаемыми из тригалогенидов MCl_3 (M=Rh; Ir) и дурохинона в этиловом спирте [511]. $C_5H_5Rh(DQ)$ дает желто-оранжевые возгоняющиеся кристаллы, растворимые в воде и органических растворителях. $C_5H_5Ir(DQ)$ — твердое вещество кремового цвета. Оба соединения устойчивы вплоть до ~300°. В ИК-спектрах $C_5H_5Rh(DQ)$ и $C_5H_5Ir(DQ)$ частоты валентных колебаний кетонных групп проявляются в виде дублета [$C_5H_5Rh(DQ)$ при 1580 и 1532 *см*$^{-1}$, а $C_5H_5Ir(DQ)$ при 1590 и 1545 *см*$^{-1}$ (в KBr)]. Это показывает, что координированные молекулы дурохинона не могут быть плоскими. Электронные спектры обоих комплексов детально исследованы, а наблюдаемые переходы рассчитаны полуэмпирическим способом с применением теории молекулярных орбиталей [511]. На основе диаграммы уровней, получаемой при рассмотрении полос поглощения, установлен следующий порядок возрастания устойчивости комплексов: $C_5H_5Co(DQ) < C_5H_5Rh(DQ) \leqslant C_5H_5Ir(DQ)$. УФ-спектры соединений родия и иридия показывают, что возможно протонирование как атома металла, так и кетонных групп.

В связи с рассмотрением хиноновых комплексов металлов были изучены некоторые соединения железа, содержащие в качестве лиганда *гетероциклогексадиен-1,4-овые* системы.

Взаимодействие карбонилов железа с ацетиленом, которое дает, помимо органических продуктов, различные органометаллические соединения железа, также приводит к получению двух изомерных диамагнитных комплексов эмпирического состава $(C_2H_2)_3Fe_2(CO)_6$ оранжево-красного (т. пл. 62—63°) и темно-красного цвета (т. разл. ~140°) [251, 418]. Темно-красное вещество, как показали спектроскопические исследования и предварительный рентгеноструктурный анализ, по-видимому, представляет собой гексакарбонилметиленциклопентадиенилдижелезо. На основе изучения реакции расщепления для оранжево-красного вещества была предложена структура, показанная на рис. 31. Экзоциклические связи C=C дают в ИК-спектре полосу при 1621 *см*$^{-1}$.

Фенилацетилен, как и ацетилен, образует комплекс эмпирической формулы $(C_6H_5C_2H)_3Fe_2(CO)_6$ [248], однако, эта молекула содержит не гетероциклогексадиен, а систему двух «спаянных» пятичленных циклов [278].

Дифенилацетилен взаимодействует с карбонилами железа, в частности $Fe_2(CO)_9$, с образованием темно-красного диамагнитного соединения $[C_2(C_6H_5)_2]_2Fe_2(CO)_7$, для которого предложена

структура, показанная на рис. 32 [248, 368]. В соответствии с этой точкой зрения две молекулы дифенилацетилена, одна молекула окиси углерода и атом железа одной из $Fe(CO)_3$-групп образуют шестичленный цикл, который координируется второй $Fe(CO)_3$-группой. При термическом разложении растворимого вещества, фотолизе или при действии CO под давлением образуется трикарбонилтетрафенилциклопентадиенонжелезо, в то время как восстановление $LiAlH_4$ или Na в жидком NH_3 приводит в основном к образованию тетрафенилхинона и тетрафенилгидрохинона. Образование хинона в этих мягких условиях

Рис. 31.

Рис. 32.

является сильным аргументом в пользу предлагаемой структуры [248].

Карбонилы железа взаимодействуют с дифенилбутадиеном-1, 3 [250] с образованием с 10—15%-ным выходом производного, аналогичного $[C_2(C_6H_5)_2]_2Fe_2(CO)_7$, в котором, однако, феррациклогексадиеноновое кольцо замещено вместо четырех фенильных групп двумя фенильными и двумя фенилэтинильными группами. Полагают, что темно-красное твердое вещество представляет собой смесь изомеров.

8. Комплексы металлов с норборнадиеном

Подобно хинонам, норборнадиен можно рассматривать в качестве лиганда, относящегося в циклогексадиенам-1, 4. Наличие метиленового мостика между атомами углерода C_1 и C_4 (см. рис. 33, I) предотвращает перегруппировку двойных связей, которые вследствие их параллельной конфигурации могут перекрываться со свободными орбиталями металла. Однако такое взаимодействие двойных связей возможно, что видно из рассмотрения рис. 33, II, где представлен разрез молекулы норборнадиена. Это согласуется с химическими свойствами олефина и также с результатами исследования ИК-спектров. Например, нор-C_7H_8 неожиданно вступает в реакцию Дильса — Альдера с малеиновым ангидридом [406], характерную для *сопряженных* диолефинов. Кроме того, двойные связи норборнадиена не взаимодействуют как изолированные системы при добавлении солей ртути, так что при этом образуются производные нортрициклена [8, 446]. В ИК-спектрах полоса валентных C=C колебаний лежит при 1550 *см*$^{-1}$ [89], тогда как в многочисленных других ди- и олигоолефинах это колебание соответствует интервалу 1620—1650 *см*$^{-1}$. Такое смещение в область более низких волновых чисел соответствует увеличению расстояния между атомами углерода, связанными двойными связями, и может быть следствием некоторого сопряжения в этих необычных олефиновых системах.

Первым из норборнадиеновых комплексов, упомянутых в литературе, является трикарбонилнорборнадиенжелезо [31, 45, 353],

I II

Рис. 33.

получаемое в качестве основного продукта при нагревании или при фотохимической реакции между карбонилом железа и нор-C_7H_8. Это оранжево-красная жидкость, затвердевающая ниже +10° с образованием желтых кристаллов, медленно разлагается на воздухе, но ее можно регенерировать обработкой серной кислотой.

Вследствие симметричного строения соединения ИК-спектры содержат только две полосы валентных колебаний группы CO при 2043, 1964 *см*$^{-1}$. ЯМР-спектры дают два резонансных сигнала поглощения протонов H_{1-6} и H_7 с отношением интенсивностей 6 : 2 (рис. 33, I). В отличие от несвязанного нор-C_7H_8 сигналы олефиновых и третичных протонов в нор-$C_7H_8Fe(CO)_3$ только слабо расщеплены [212]. При более высоких температурах взаимодействие карбонилов железа с норборнадиеном также ведет к образованию пентадиенильных производных железа, которые, вероятно, возникают при разложении норборнадиена на циклопентадиен и ацетилен [45].

Гексакарбонилы элементов VI группы металлов взаимодействуют с избытком нор-C_7H_8 при 100—120° с образованием комплексов нор-$C_7H_8M(CO)_4$ [26, 353]. нор-$C_7H_8Cr(CO)_4$ дает оранжево-желтые, а нор-$C_7H_8Mo(CO)_4$ — бледно-желтые кристаллы,

которые возгоняются в вакууме и очень хорошо растворяются в органических растворителях. Соответствующее соединение вольфрама было получено с очень низким выходом и охарактеризовано с помощью ИК-спектров [26], которые, как и у нор-$C_7H_8Mo(CO)_4$, содержат три CO-полосы; в то же время ИК-спектры нор-$C_7H_8Cr(CO)_4$ содержат четыре полосы CO-групп при 2033, 1959, 1944 и 1913 *см*$^{-1}$. В ЯМР-спектрах тетракарбонилнорборнадиенпроизводных Cr и Mo (в четыреххлористом углероде), как и в свободном норборнадиене (см. табл. 10), наблюдаются три группы резонансных линий. По сравнению со свободными олефинами линии третичных протонов смещаются в область несколько менее сильного поля, а линии, соответствующие метиленовым протонам, смещаются в область несколько более сильного поля. Линии, соответствующие олефиновым протонам, сдвинуты в область существенно более высоких значений поля, хотя это смещение не столь велико, как у нор-$C_7H_8Fe(CO)_3$, где допускают существование дополнительного магнитного взаимодействия [212].

Таблица 10

ЯМР-СПЕКТРЫ НОР-C_7H И НОР-$C_7H_8M(CO)_4$ ($M = Cr$, Mo)

Соединения	Химический сдвиг, τ-значения	Относительная интенсивность	Тонкая структура	Расщепление, *гц*	Отнесение (в соответствии с рис. 33)	Литература
нор-C_7H_8 (40 *Мгц*)	3,74	4	Триплет (двойной дублет)	1,9 ± 0,3	$H_{2,3,5,6}$	212
	6,52	2	Септет	~1,8	$H_{1,4}$	
	8,05	2	Триплет	1,7 ± 0,3	H_7	
нор-$C_7H_8Cr(CO)_4$ (56,4 *Мгц*)	5,58	4	Триплет	~4,8	$H_{2,3,5,6}$	26
	6,27	2	Сложная неразрешенная		$H_{1,4}$	
	8,70	2	Триплет	~1,4	H_7	
нор-$C_7H_8Mo(CO)_4$ (56,4 *Мгц*)	5,15	4	Триплет	~4,4	$H_{2,3,5,6}$	26
	6,22	2	Неразрешенная		$H_{1,4}$	
	8,67	2	Триплет	~1,3	H_7	
нор-$C_7H_8Mo(CO)_4$ (60 *Мгц*)	5,03	4	Триплет	2	$H_{2,3,5,6}$	291
	6,18	2			$H_{1,4}$	
	8,65	2	Триплет	~2	H_7	

В настоящее время исследованы три норборнадиеновых комплекса кобальта. Взаимодействие $Co_2(CO)_8$ с нор-C_7H_8 в инертном растворителе при 40—60° приводит к получению моно- и

дизамещенного продуктов (и тот и другой продукт красного цвета), которые можно разделить хроматографически [443, 444]. В то время как нор-$C_7H_8Co_2(CO)_6$ (т. разл. ~97°) легко растворим в органических растворителях, (нор-C_7H_8)$_2Co_2(CO)_4$ (т. разл. ~147°), образующийся также из $Co_2(CO)_6[C_2(C_6H_5)_2]$ и норборнадиена, растворим только в хлороформе и слабо растворим в бензоле или четыреххлористом углероде. Оба соединения значительно более устойчивы, чем свободный $Co_2(CO)_8$, но они не возгоняются в вакууме. В процессе их получения из $Co_2(CO)_8$ замещению подвергаются, вероятно, только концевые карбонильные группы, так как в ИК-спектре содержатся полосы поглощения двух типов, обусловленные концевыми и мостиковыми CO-группами. Возрастающее смещение частот, соответствующих колебаниям мостиковых CO-групп, в область более низких волновых чисел в ряду $Co_2(CO)_8$, нор-$C_7H_8Co_2(CO)_6$, (нор-C_7H_8)$_2Co_2(CO)_4$ может быть вызвано понижением напряжения в мостиковой системе или более низкой способностью диолефинов по сравнению с окисью углерода принимать отрицательный заряд от атома металла [444].

Оранжевый кристаллический нор-$C_7H_8CoC_5H_5$ образуется из $C_5H_5Co(CO)_2$ и нор-C_7H_8 [292]. Фотохимическое взаимодействие норборнадиена с другим карбонилциклопентадиенилметаллом $C_5H_5Mn(CO)_3$ приводит к образованию двух соединений; в качестве основного продукта образуется коричневато-желтый возгоняющийся нор-$C_7H_8MnC_5H_5(CO)_2$ и в качестве побочного продукта — светло-желтый нор-$C_7H_8[C_5H_5Mn(CO)_2]_2$ [142, 239]. Последнее вещество также получают при осторожном нагревании нор-$C_7H_8MnC_5H_5(CO)_2$ выше его температуры плавления (93—94°), что ведет к потере половины координированного диенового углеводорода:

$$2\text{нор-}C_7H_8MnC_5H_5(CO)_2 \longrightarrow \text{нор-}C_7H_8[C_5H_5Mn(CO)_2]_2 + \text{нор-}C_7H_8.$$

Как и следовало ожидать, двухъядерный комплекс не возгоняется в вакууме и только слегка растворяется в неполярных растворителях. ЯМР-спектр его содержит, кроме пика, отвечающего протонам циклопентадиена, широкие резонансные линии с отношением интенсивностей 4 : 2 : 2, что подтверждает высокую симметрию молекулы [142].

В одноядерном комплексе нор-$C_7H_8MnC_5H_5(CO)_2$ норборнадиен функционирует как монодентатный лиганд, и, следовательно, полосы валентных колебаний C=C в ИК-спектре практически занимают то же положение, что и в свободном олефине. Несвязанная в комплекс двойная связь может быть определена гидрированием; в присутствии никеля Ренея нор-$C_7H_8MnC_5H_5(CO)_2$ присоединяет одну молекулу водорода с образованием

соответствующего комплекса норборненмарганца [142]. Детальный анализ ЯМР-спектров показывает, что атом металла в нор-$C_7H_8MnC_5H_5(CO)_2$ занимает *экзо*-положение в отношении норборнадиеновой системы (рис. 34). Сигналы мостиковых протонов, эквивалентные в свободном норборнадиене, расщепляются на два, отличающихся по величине химического сдвига на ~0,75 м. д. Такое различие указывает на асимметрическое окружение марганца, а потом заметное расщепление можно объяснить только влиянием экранирования, которое оказывает металл в результате приближения к протонам метиленовой группы [189]. О нор-$C_7H_8Ni(DQ)$ уже говорилось в разделе IV,7.

Рис. 34.

С норборнадиеном, кроме карбонилов, взаимодействуют и другие соединения металлов. Например, в водном растворе $AgNO_3$ и нор-C_7H_8 дают смесь двух аддуктов состава 1 : 1 и 1 : 2 [401], из которых последний более устойчив и образуется в чистом состоянии при перекристаллизации из этанола [5, 20, 401]. Он образует белые кристаллы, разлагающиеся на воздухе или при нагревании, легко растворяющиеся в нагретых спирте, четыреххлористом углероде, хлороформе и бензоле. Предполагают, что их структура такова, что ионы серебра находятся в *экзо*-положении, как показано на рис. 35, I [20, 401]. Похожая структура (рис. 35, II) принята для аддукта состава 1 : 1 [401], который образуется при обработке нор-$C_7H_8 \cdot 2AgNO_3$ норборнадиеном [402]. В этих условиях аддукт 1 : 1 всегда содержит в виде примеси 25% аддукта 1 : 2, в который его легко перевести.

Норборнадиен также образует аддукты состава 1 : 1 и 1 : 2 с галогенидами одновалентной меди. Так, нор-$C_7H_8 \cdot 2CuBr$ получают из безводного CuBr и норборнадиена в этаноле [5], акрилонитриле [372] или в отсутствие растворителя [372]; он представляет собой белое неустойчивое твердое вещество, которое нерастворимо в органических растворителях. Если раствор $CuBr_2$ в этиловом спирте и норборнадиен обрабатывать SO_2, образуются золотистые кристаллы нор-$C_7H_8 \cdot CuBr$ [217]. Аналогичным образом нор-$C_7H_8 \cdot CuCl$ можно выделить из акрилонитрильного или спиртового растворов SO_2 [217, 372]. ИК-спектры этого вещества, содержащие частоты валентных колебаний C=C при 1563 $см^{-1}$, близкие по своему положению к частотам свободного норборнадиена, показывают, что только одна двойная связь диолефина координируется металлом. Это подтверждается данными рентгеноструктурного анализа [109, 451], со-

Рис. 35.

гласно которым каждый атом Cu в нор-$C_7H_8 \cdot CuCl$ связан с двумя атомами Cl и одной связью C=C, лежащими в одной плоскости. Длина связи составляет 1,345 Å, тогда как длина свободной двойной связи равна 1,317 Å. В твердом состоянии комплекс представляет собой тетрамер $[нор\text{-}C_7H_8CuCl]_4$, относящийся к группе симметрии $\bar{4}$; в тетрамере атом меди и атомы хлора образуют восьмичленный цикл конформации ванны. Как и в аддуктах норборнадиена с нитратом серебра, атомы металла связаны с олефином, находящимся в *экзо*-положении. $[Нор\text{-}C_7H_8CuCl]_4$ образует тетрагональную элементарную ячейку (a=12,27, c=9,62 Å) группы симметрии $P\bar{4}2_1C$ [217, 451].

Очень устойчивую дихлоронорборнадиенплатину можно получить при непосредственном взаимодействии $PtCl_4$ и нор-C_7H_8 [5] или исходя из кислоты Цейзе $H[C_2H_4PtCl_3]$ путем обмена олефинов [8]. При обработке раствором LiBr в ацетоне легко получается желтый нор-$C_7H_8PtBr_2$, что указывает на сильное трансвлияние диена. Соответствующий иодид образуется из $K_2[PtCl_6]$, KI и нор-C_7H_8. Взаимодействие этих веществ

с избытком реактива Гриньяра приводит к образованию мономерного комплекса норборнадиендиарилплатины [293].

$$\text{нор-}C_7H_8PtI_2 + 2RMgI \longrightarrow \text{нор-}C_7H_8PtR_2 + 2MgI_2$$
$$(R = C_6H_5;\ o\text{-}CH_3C_6H_4;\ 1\text{-}C_{10}H_7).$$

CH_3MgI спокойно взаимодействует с нор-$C_7H_8PtI_2$, но только один атом галогена замещается на метильную группу и в результате образуется оранжевый нор-$C_7H_8Pt(CH_3)I$. Действие пиридина, трифенилфосфина или водного раствора цианида калия на диарилпроизводное, а также на нор-$C_7H_8Pt(CH_3)I$ приводит к быстрому замещению олефиногруппы.

Желтый кристаллический дихлоронорборнадиенпалладий можно получить тремя методами: а) исходя из Na_2PdCl_4 и нор-C_7H_8 в метаноле [8]; б) из $[(C_6H_5CN)_2PdCl_2]$ и нор-C_7H_8 в бензоле [8, 20] или хлороформе [5]; в) из $Pd(CO)Cl_2$ и

Рис. 36.

нор-C_7H_8 в тетрагидрофуране [164]. Два последних метода основываются на замещении более слабо связанных лигандов олефином, присутствующим в избытке. Согласно рентгеноструктурным исследованиям, орторомбическая ячейка нор-$C_7H_8PdCl_2$ характеризуется параметрами $a = 9{,}42$, $b = 7{,}22$, $c = 11{,}71$ Å и содержит четыре молекулы [21]. Диены выступают в качестве циклообразующего лиганда, и плоскость, содержащая атомы углерода, связанные обоими двойными связями, перпендикулярна плоскости, содержащей палладий и два атома хлора (рис. 36). Угол Cl—Pd—Cl составляет 95°, а угол между атомом палладия и центрами двух связей C=C составляет 71,8°. Длина связи C=C составляет 1,366 Å, т. е. несколько больше, чем длина двойной связи координированной молекулы олефина в $[\text{нор-}C_7H_8CuCl]_4$.

Дибромонорборнадиенпалладий, полученный в результате взаимодействия $[(C_6H_5CN)_2PdCl_2]$, LiBr и нор-C_7H_8 в бензоле [8], вероятно, имеет такую же структуру, так как его ИК-спектры очень напоминают спектры хлорпроизводного. В $(\text{нор-}C_7H_8RhCl)_2$, как и в комплексах норборнадиенплатины и норборнадиенпалладия, осуществляется dsp^2-гибридизация орбиталей металла с образованием плоской квадратной конфигурации. Все эти соединения очень похожи по своим свойствам.

$(\text{Нор-}C_7H_8RhCl)_2$ получен из $RhCl_3$ и норборнадиена в водно-спиртовой среде [5]. Галогеновые мостики расщепляются в очень мягких условиях аддендами с донорной функцией, например *п*-толуидином, трифенилфосфином, дифенилметилфосфином, трифениларсином или трифенилстибином, с образованием одноядерных комплексов общей формулы нор-C_7H_8RhClL [28]. Все попытки окислить их, например бромом, и перевести в соответствующие производные Rh(III) до сих пор остаются безуспешными.

Норборнадиеновые комплексы рутения нор-$C_7H_8RuCl_2$ и нор-$C_7H_8RuBr_2$ получают при обработке соответствующих гало-

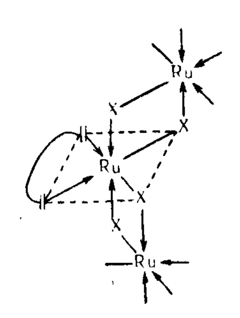


Рис. 37.

генидов RuX_3 норборнадиеном в этаноле [5]. Так как эти диамагнитные вещества нерастворимы ни в воде, ни в одном органическом растворителе, они, вероятно, имеют полимерное строение, показанное на рис. 37. *п*-Толуидин здесь также расщепляет галогеновые мостики, что приводит к образованию нор-$C_7H_8Ru(\text{п-тол})_2Cl_2$, тогда как обладающий более сильными основными свойствами пиридин замещает олефиногруппу с образованием дигалогенотетрапиридинрутения.

Заканчивая этот раздел, следует указать на интересную реакцию никелецена с эфирами ацетилендикарбоновых кислот, в которых норборнадиеновая система образована одним из двух циклопентадиенильных циклов [113]. В то время как $Ni(C_5H_5)_2$ взаимодействует с ацетиленом с образованием двухъядерного комплекса *бис*-(циклопентадиенилникель)ацетилен [112], с эфирами двухосновных кислот с тройной связью $Ni(C_5H_5)_2$ вступает в реакцию Дильса—Альдера. Основываясь на исследовании диамагнетизма, ЯМР-спектров и реакций расщепления, Дубек [113] предложил для этого продукта структуру, показанную на рис. 38. В последнее время она подтверждена данными рентгеноструктурного анализа [91]. Атом никеля ковалентно

связан с π-циклопентадиенильной группой, а также норборнадиенильным анионом посредством σ-связи (с мостиковым атомом углерода норборнадиенового аниона) и посредством π-связи (с той олефиновой двойной связью, которая осуществляется между атомами углерода, связанными с метилкарбоксилатными группами). Как и следовало ожидать, длина координированной связи C=C значительно больше (1,45 Å) длины некоординированной двойной связи (1,33 Å). Моноклинная элементарная ячейка $C_5H_5Ni(C_5H_5)C_2(COOCH_3)_2$ относится к группе симметрии

Рис. 38.

Cc и имеет следующие параметры: $a=13{,}40$, $b=13{,}78$, $c=7{,}88$ Å и $\beta=94°45'$. Элементарная ячейка содержит четыре молекулы [91].

9. Циклогептатриен-1, 3, 5-овые комплексы металлов

Последовательное распространение известных закономерностей π-комплексов соединений, содержащих циклопентадиенильный анион, на π-комплексы бензола и его производные привело к попытке получить комплексы катиона тропилия — также симметричного лиганда с шестью π-электронами. В связи с тем что первые попытки получить комплексы тропилия из солей тропилия оказались безуспешными [179], в качестве исходного соединения были выбраны свободный циклогептатриен и соответствующие соединения металла. Как хорошо известно, циклопентадиенилсодержащие π-комплексы можно получить аналогичным образом из циклопентадиена.

Первая из упомянутых в литературе реакций этого типа — взаимодействие циклогептатриена с карбонилом металла — приводит, однако, к образованию не тропилиевого, а циклогептатриенового комплекса. При этом $Mo(CO)_6$ образует красный диамагнитный устойчивый на воздухе $C_7H_8Mo(CO)_3$ [3]. Первоначальные представления о его структуре были основаны на предположении, что координированный циклогептатриен можно рассматривать как квазиароматическую систему, и вытекали из

исследований ЯМР- и УФ-спектров свободных олефинов. Предполагалось, что шесть олефиновых атомов углерода лежат в одной плоскости, образуя систему делокализованных π-электронов, а метиленовая группа и металл находятся по разные стороны от этой плоскости. ИК-спектры комплекса содержат три полосы поглощения, соответствующие колебаниям CO-группы, при 2000, 1929 и 1895 $см^{-1}$; так как спектр $C_6H_6Mo(CO)_3$ содержит только две полосы, то $C_7H_8Mo(CO)_3$ должен обладать более низкой симметрией [2, 3]. Это в основном было подтверждено и результатами рентгенографического исследования (рис. 39) [118]. Анализ этих данных показал, что координированный циклогептатриен следует рассматривать как олефиновую, а не квазиароматическую систему. Найденные расстояния между атомами C—C

Рис. 39.

кольца (1,36 и 1,43 Å) отвечают тем, которых следовало ожидать в сопряженном триене с чередующимися простыми и двойными связями. С другой стороны, межатомное расстояние между C_2 и C_7 равно 2,52 Å, поэтому маловероятно, чтобы происходило перекрывание π-орбиталей этих атомов углерода. Три CO-группы располагаются почти симметрично относительно оси третьего порядка, проходящей через атом молибдена, и лежат в *транс*-положении к почти плоской части циклогептатриенового цикла. Расстояния между атомом металла и углеродными атомами карбонильных групп составляют 1,986; 1,986 и 1,960 Å соответственно и, следовательно, значительно короче, чем в $Mo(CO)_6$ (2,08 Å).

$C_7H_8Mo(CO)_3$ образует моноклинные кристаллы группы симметрии $P2_1/a$ и характеризуется постоянными решетки $a=13{,}42$, $b=17{,}14$; $c=12{,}28$ Å и $\beta=122°15'$. Элементарная ячейка содержит четыре молекулы [118].

Как и в случае молибдена, при взаимодействии гексакарбонилов (хрома или вольфрама) с циклогептатриеном в растворителях с высокой температурой кипения были получены аналогичные комплексы $C_7H_8M(CO)_3$ [2, 26]. Реакцию целесообразно

проводить при нормальном давлении при кипячении, так как выделяющуюся окись углерода легко удалить в этих условиях реакции. Подходящая методика эксперимента предотвращает возгонку непрореагировавшего гексакарбонила из реакционной смеси [395]. $C_7H_8W(CO)_3$ получается также при реакциях внутрисферного замещения между $C_8H_{12}W(CO)_4$ и циклогептатриеном [316].

Комплексы $C_7H_8M(CO)_3$ (M=Cr, Mo, W) очень похожи друг на друга по их химическим свойствам. Они образуют красные или оранжево-красные кристаллы, хорошо растворяются в органических растворителях и возгоняются в вакууме. Найдено, что дипольный момент $C_7H_8Cr(CO)_3$ в бензоле составляет 4,52 D [359]. В ряду Mo, W, Cr наблюдается уменьшение устойчивости; например, $C_7H_8Cr(CO)_3$ при УФ-облучении вступает в быструю реакцию обмена с циклогептатриеном, содержащим ^{14}C, тогда как скорость аналогичной фотохимической реакции $C_7H_8Mo(CO)_3$ значительно ниже [398]. Детальные исследования механизма реакции, приводящей к установлению равновесия:

$$C_7H_8Cr(CO)_3 + C_7^*H_8 \rightleftarrows C_7^*H_8Cr(CO)_3 + C_7H_8$$

и протекающей при более высокой температуре даже в отсутствие УФ-облучения, показывают, что одновременно идет и диссоциация $C_7H_8Cr(CO)_3$ на C_7H_8 и $Cr(CO)_3$ и прямой обмен с образованием промежуточного комплекса $C_7H_8Cr(CO)_3 \cdots C_7^*H_8$. Фрагмент $Cr(CO)_3$, образующийся при диссоциации, может рекомбинироваться с активным циклогептатриеном, образуя $C_7^*H_8Cr(CO)_3$ [399].

Подобно C_7H_8 многочисленные замещенные циклогептатриены могут вступать во взаимодействие с гексакарбонилами металлов [2, 26]. В табл. 11 перечислены все до сих пор выделенные и исследованные комплексы, а также приводятся их температуры плавления и некоторые результаты исследования ИК-спектров. В целом соединения, содержащие метилзамещенные адденды, более термически стойки и устойчивы к действию окислителей, чем соответствующие соединения с незамещенными группами. Это обусловлено электронодонорным влиянием метильных групп и связанными с этим более сильными донорными свойствами циклических лигандов. Число и положение частот валентных колебаний CO-групп подтверждают, что все комплексы обладают сходным строением.

Одноядерный комплекс трикарбонилдициклогептатриенилмолибден легко образуется при взаимодействии дициклогептатриенила и $Mo(CO)_6$, тогда как двухъядерный гексакарбонилдициклогептатриенилдимолибден получается в результате более длительной реакции. 1-Фенилциклогептатриеновое производное

особенно интересно, так как предполагается, что в этом соединении атом металла связан с семи-, а не шестичленным циклом. Считают, что красная окраска и появление трех полос колебаний CO-связи служат доказательством такого строения [2].

Таблица 11

ТРИКАРБОНИЛЦИКЛОГЕПТАТРИЕНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ VI ГРУППЫ

Соединения	Температура плавления, °C	Валентные колебания CO, $см^{-1}$		
(Циклогептатриен) $Cr(CO)_3$	128—130 (с разл.)	1991	1921	1893
(Циклогептатриен) $Mo(CO)_3$	100	2000	1929	1895
(Циклогептатриен) $W(CO)_3$	117—118			
(Дициклогептатриенил) $Cr(CO)_3$[a]	> 150 (с разл.)	1990	1927	1895
(Дициклогептатриенил) $Mo(CO)_3$	> 150 (с разл.)	1998	1929	1898
(1-Метилциклогептатриен) $Cr(CO)_3$	72—73	1990	1921	1893
(1-Метилциклогептатриен) $Mo(CO)_3$	> 150 (с разл.)	2001	1929	1896
(1, 1, 4-Триметилциклогептатриен) $Mo(CO)_3$	86—87			
(1, 1, 3, 4-Тетраметилциклогептатриен) $Mo(CO)_3$	119—120			
(1-Фенилциклогептатриен) $Cr(CO)_3$[a]		1989	1921	1890
(1-Фенилциклогептатриен) $Mo(CO)_3$	> 150 (с разл.)	2000	1926	1897
(Дициклогептатриенил) $[Mo(CO)_3]_2$	> 150 (с разл.)	1991	1928	1889
(Дициклогептатриениловый эфир) $[Mo(CO)_3]_2$	> 150 (с разл.)	1993	1928	1889

[a] Эти соединения изучены только спектроскопически.

Широко исследовались ЯМР-спектры незамещенных и замещенных трикарбонилциклогептатриеновых комплексов металлов VI группы [2, 26, 291]. Они заметно отличаются от спектров исходных ненасыщенных углеводородов, содержащих три типа олефиновых протонов и два эквивалентных протона или метильные группы при атоме углерода C_1 (рис. 39). В спектре комплексов $C_7H_8M(CO)_3$ (M=Cr, Mo или W) в четыреххлористом углероде сигналы олефиновых протонов всегда смещены в область более высокого поля; например, сигналы протонов $H_{4,5}$ сдвинуты на 0,3—0,5 м. д. (τ=4,0); сигналы $H_{3,6}$ — на ~1,3 м. д. ($\tau \sim 5{,}2$); сигналы $H_{2,7}$ — на 1,8 м. д. ($\tau \sim 6{,}5$) (см. табл. 12). Такой сдвиг резонансных сигналов, характерный для протонов координированной двойной связи, вызван, во-первых, экранирующим влиянием металла и, во-вторых, эффектом дальнего экранирования, обусловленного π-электронами и комплексообразованием [26]. Максимум плотности π-электронов связи металл — двойная связь не может находиться в центре связи C=C и должен быть смещен к металлу; следовательно, появляется магнитный момент. В циклогептатриеновых комплексах

Таблица 12

ЯМР-СПЕКТР ЦИКЛОГЕПТАТРИЕНА И КОМПЛЕКСОВ КАРБОНИЛОВ МЕТАЛЛОВ VI ГРУППЫ НА ЕГО ОСНОВЕ

Соединения	Химический сдвиг, τ-значение	Относительная интенсивность	Тонкая структура	Расщепление, гц	Отнесение (в соответствии с рис. 39)	Литература
C_7H_8	3,49	2	Триплет	~3,1	H_4+H_5	47
	3,91	2	Двойной триплет	9,0 и 3,1	H_3+H_6	
	4,73	2	Двойной триплет	9,0 и 6,7	H_2+H_7	
	7,806	2	Триплет	6,7±0,1	H_1	
$C_7H_8Cr(CO)_3$	3,99	2	Двойной дублет	7,6 и 2,0	H_4+H_5	25
	5,17	2	Сложная, неразрешенная		H_3+H_6	
	~6,6	2			H_2+H_7	
	~7,1	1			} H_1	
	8,23	1	Несимметричный дублет	~12,6		
$C_7H_8Mo(CO)_3$	3,95	2	Двойной дублет	7,6 и 2,0	H_4+H_5	26
	5,11	2	Квинтет	~4,0	H_3+H_6	
	~6,5	2	Двойной триплет		H_2+H_7	
	~6,9	1	Сложная	} 12,0	H_1	
	~7,55	1	Дублет			
$C_7H_8W(CO)_3$	3,96	2	Двойной дублет	7,2	H_4+H_5	26
	5,18	2	Сложная, неразрешенная		H_3+H_6	
	6,1—7,2	4	Перекрывание сигналов H_2, H_7 и H_1			
1,1,4-Триметилциклогептатриен	3,81	1	Несимметричный дублет	6,2	H_5	26
	4,12	1	Двойной дублет	6,2 и 9,0	H_6	
	4,17	1	Несимметричный дублет	9,0	H_3	
	5,04	1	Несимметричный дублет		H_7	

Продолжение табл. 12

Соединения	Химический сдвиг, τ-значение	Относительная интенсивность	Тонкая структура	Расщепление, гц	Отнесение (в соответствии с рис. 39)	Литература
1,1,4-Триметилциклогептатриен	5,07	1	Несимметричный дублет		H_2	26
	8,01	3	Синглет		CH_3 при C_4	
	9,03	6	Синглет		$2CH_3$ при C_1	
(1, 1, 4-Триметилциклогептатриен) $Mo(CO)_3$	4,12	1	Дублет	7,2	H_5	26
		2	Сложная		H_3+H_6	
	6,52	2	Дублет	~9,5	H_2+H_7	
	7,48	3	Синглет		CH_3 при C_4	
	8,60	3	Синглет		} $2CH_3$ при C_1	
	9,70	3	Синглет			
1, 1, 3, 4-Тетраметилциклогептатриен	3,84	1	Несимметричный дублет	6,2	H_5	26
	4,22	1	Двойной дублет	6,2 и 9,6	H_6	
	5,03	1	Дублет	9,6	H_7	
	~5,16	1			H_2	
	8,03	3	Синглет		CH_3 при C_4	
	8,15	3	Дублет	1,2	CH_3 при C_3	
	9,06	6	Синглет		$2CH_3$ при C_1	
(1, 1, 3, 4-Тетраметилциклогептатриен)$Mo(CO_3)$	4,02	1	Дублет	7,1	H_5	26
	5,31	1	Двойной дублет	7,1 и 9,0	H_6	
	6,28	1	Сложная		H_7	
	6,44	1	Синглет		H_2	
	7,49	3	Синглет		CH_3 при C_4	
	7,94	3	Дублет	~1,5	CH_3 при C_3	
	8,63	3	Синглет		} $2CH_3$ при C_1	
	9,77	3	Синглет			

металлов присутствуют три π-связи цикл — металл, каждая из которых вносит свой вклад в сдвиг сигналов протонного резонанса. Наблюдаемые спектры лучше всего удается объяснить, если предположить, что центры диполей локализованы на расстоянии $\sim \frac{1}{4} - \frac{1}{3}$ длины связи металл — двойная связь. Сле-

дует отметить, что в незамещенных комплексах $C_7H_8M(CO)_3$ (M=Cr, Mo, W) протоны метиленовой группы не эквивалентны, так как они находятся на различных расстояниях от атома металла. Для $C_7H_8Cr(CO)_3$ величины химических сдвигов протонов CH_2-группы различаются на ~1,6 м. д., а в $C_7H_8Mo(CO)_3$— на ~1,0 м. д., тогда как в спектре $C_7H_8W(CO)_3$ расщепление мало и сигналы протонов метиленовой группы перекрываются сигналами атомов H_2 и H_7. В трикарбонил-1, 1, 4-триметил- и трикарбонил-1, 1, 3, 4-тетраметилциклогептатриенмолибдене CH_3-группы в положении 1 также больше не эквивалентны, сигналы протонов CH_3-групп отличаются приблизительно на 1,0 м. д. [26].

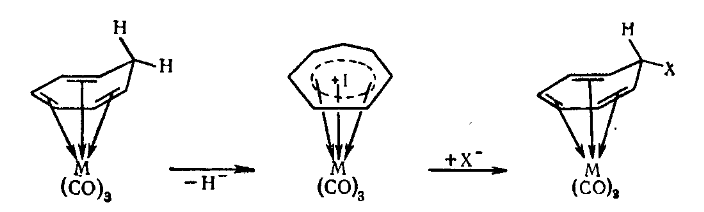
Химические свойства трикарбонилциклогептатриеновых комплексов металлов VI группы были очень подробно изучены. По аналогии с реакциями различных циклопентадиенильных и бензольных комплексов были предприняты попытки провести реакции замещения семичленного кольца, например, была изучена реакция Фриделя—Крафтса между ацетилхлоридом и комплексом $C_7H_8Mo(CO)_3$; эти эксперименты не увенчались успехом. Были предприняты попытки заместить CO-группы $C_7H_8Mo(CO)_3$ на другие лиганды. Однако при этом происходило замещение циклогептатриенового цикла в $C_7H_8Mo(CO)_3$, который легко реагирует с молекулами, обладающими донорными свойствами (аминами, фосфинами, арсинами, стибинами, сульфидами), с образованием соединений $L_3Mo(CO)_3$ [2, 4, 82]. Взаимодействие три(диметиламин)фосфина с $C_7H_8Mo(CO)_3$ неожиданно приводит к образованию тетракарбонилпроизводного $L_2Mo(CO)_4$ [280]. Условия, в которых протекают эти реакции, в значительной степени определяются природой донорной системы. Например, $P(C_6H_5)_3$, $As(C_6H_5)_3$ и $Sb(C_6H_5)_3$ вступают во взаимодействие при температуре кипения бензола, тогда как замещение треххлористым фосфором или диэтилентриамином происходит уже при комнатной температуре.

Наиболее интересной реакцией $C_7H_8Mo(CO)_3$ и аналогичного соединения хрома, по-видимому, является взаимодействие с трифенилметилтетрафторборатом, которое в метиленхлориде приводит к образованию практически с количественным выходом тропилиевого комплекса общей формулы $[C_7H_7M(CO)_3]BF_4$ (M=Cr, Mo) [93, 94, 331]. Такое отщепление гидрид-иона можно использовать для получения катиона тропилия, который затем вводится в различные катионные π-комплексы других переходных металлов, например железа, марганца или кобальта. $[C_7H_7Mo(CO)_3]BF_4$ образует светло-оранжевые иглы, а $[C_7H_7Cr(CO)_3]BF_4$ — красно-оранжевые кристаллы. Оба соединения нерастворимы в воде и петролейном эфире, но легко растворимы в метиленхлориде, ацетоне или ацетонитриле. ЯМР-

спектры этих комплексов содержат только один интенсивный сигнал, обусловленный присутствием симметричного семичленного цикла, а ИК-спектры содержат только две полосы валентных колебаний CO-групп {$[C_7H_7Cr(CO)_3]BF_4$ — при 2060 и 2007 $см^{-1}$, а $[C_7H_7Mo(CO)_3]BF_4$ — при 2081 и 2031 $см^{-1}$}, что указывает на высокую симметрию каждой молекулы в целом [93, 173]. Напротив, как уже указывалось выше, в спектрах соответствующих циклогептатриеновых комплексов $C_7H_8M(CO)_3$ имеются три полосы поглощения CO-групп.

Подробно изученные Посоном реакции катионного комплекса $[C_7H_7M(CO)_3]^+$ (M=Cr, Mo) с нуклеофильными реагентами могут протекать в трех различных направлениях.

1. При взаимодействии с такими анионами, как гидридный, метоксильный, сульфгидрильный, анион диэтилового эфира метилмалоновой кислоты или *трет*-бутилциклопентадиенильный анион, происходит обычное присоединение к семичленному циклу [331, 332]. Косвенное замещение одного из атомов водорода метиленовой группы в комплексах $C_7H_8M(CO)_3$ (M=Mo, Cr) с различными функциональными группами, следовательно, может протекать через стадию образования тропилиевых соединений в соответствии со следующей схемой реакции:



Образование промежуточных комплексов типа $[C_7H_7M(CO)_3]X$ возможно, как это наблюдалось при взаимодействии $[C_7H_7Cr(CO)_3]BF_4$ с KI в тетрагидрофуране [173]:

$$[C_7H_7Cr(CO)_3]BF_4 + KI \longrightarrow \begin{cases} [C_7H_7Cr(CO)_3]I + KBF_4 & (I) \\ [C_7H_7I]Cr(CO)_3 + KBF_4 & (II) \end{cases}$$

Длительное перемешивание способствует образованию триенового комплекса II из солеобразного комплекса $[C_7H_7Cr(CO)_3]I$.

2. При взаимодействии с циклопентадиенидом натрия или диэтилмалонатом натрия происходит уменьшение циклов [331, 332]:

$$[C_7H_7M(CO)_3]^+ + C_5H_5^- \longrightarrow C_6H_6M(CO)_3 + C_6H_6.$$

Координированный шестичленный цикл получается из тропилия, а не из циклопентадиенильной группы, так как при взаимо-

действии $[C_7H_7Cr(CO)_3]^+$ и $C_5H_4CH_3^-$ образуется только $C_6H_6Cr(CO)_3$, а при взаимодействии $[C_7H_6CH_3Cr(CO)_3]^+$ и $C_5H_5^-$ — только $C_6H_5CH_3Cr(CO)_3$. Эксперименты с комплексом меченого тропилия подтвердили этот вывод. В дальнейшем было показано, что в качестве промежуточных продуктов в этих реакциях образуются $(C_7H_7R)M(CO)_3$; затем происходит отщепление CHR-группы. Первой ступенью этой реакции расщепления, возможно, является ионизация протона (H в CHR-группе), вызванная основным катализатором; затем происходит замыкание цикла в соответствии с механизмом, представленным на рис. 40. Влияние $M(CO)_3$-групп в этих реакциях не рассматривалось, однако эти группы выполняют важную роль, поскольку некоординированные циклогептатриены не реагируют подобным образом.

Рис. 40.

Таким образом, исследования механизма этой реакции пока не завершены [332].

3. Взаимодействие $[C_7H_7Cr(CO)_3]ClO_4$ с основаниями, например цианидом калия, бикарбонатом натрия, ацетатом натрия, амидом натрия, фениллитием, бензамидом, протекает необычно. Основные продукты этих реакций трикарбонилдициклогептатриенилхром и гексакарбонилдициклогептатриенилдихром, получаемые наряду с небольшими количествами соединений $(C_7H_7R)Cr(CO)_3$, в основном образуются из тропилиевого комплекса $[C_7H_7Cr(CO)_3]^+$ в результате димеризации, сопровождающейся восстановлением. Восстановителем в этом случае может быть первоначально образующийся Cr(0) (частичное выделение хрома очевидно). Аналогичную реакцию можно осуществить, применяя цинковую пыль. При действии трифенилметилперхлората красный кристаллический гексакарбонилдициклогептатриенилдихром может быть вновь переведен в катион $[C_7H_7Cr(CO)_3]^+$ [332].

Недавно полученный комплекс $C_7H_8CrC_5H_5$ и катион $[C_7H_7CrC_5H_5]^+$ относятся к тому же типу веществ, что и $C_7H_8Cr(CO)_3$ и $[C_7H_7Cr(CO)_3]^+$. Циклогептатриенциклопентадиенилхром образуется с высоким выходом при реакции Гриньяра из $C_5H_5CrCl_2 \cdot$ТГФ, *изо*-C_3H_7MgBr и циклогептатриена в диэтиловом эфире [150]. Он представляет собой коричневое кристаллическое вещество, возгоняющееся и термически устойчивое до 205°, с дипольным моментом 1,1 D в циклогексане и обладает парамагнетизмом, обусловленным наличием одного неспаренного электрона. Действие галогенопроизводных углеводородов приводит к образованию $C_5H_5CrCl_2$ с потерей семичленного цикла, окислители вызывают быстрое разложение комплекса. Циклогептатриен с достоверностью может быть найден среди продуктов разложения. Осторожное окисление $C_7H_8CrC_5H_5$ атмосферным кислородом в водно-ацетоновой смеси приводит к образованию катиона $[C_7H_7CrC_5H_5]^+$, тогда как $C_7H_7CrC_5H_5$ может быть получен из $C_7H_8CrC_5H_5$ в процессе каталитического дегидрирования.

Катион $[C_7H_7CrC_5H_5]^+$ и соответствующий незаряженный комплекс первоначально были получены совсем другим путем. Если $C_6H_6CrC_5H_5$ обрабатывать циклогептатриеном в присутствии $AlCl_3$ или тетрафторборатом тропилия, то происходит обмен циклами и с 75%-ным выходом получается желто-зеленый парамагнитный катион $[C_7H_7CrC_5H_5]^+$. Он устойчив в водном растворе, осаждается в виде гексафторфосфата, перхлората или рейнеката [126]. Под действием C_6H_5Li происходит нуклеофильное присоединение фенильного аниона к семичленному циклу с образованием циклопентадиенил(фенилциклогептатриен)хрома [39]. $[C_7H_7CrC_5H_5]^+$ восстанавливается в щелочном растворе $Na_2S_2O_4$ с образованием сине-зеленого $C_7H_7CrC_5H_5$ [126], который легко окисляется на воздухе или перекисью водорода в кислой среде, вновь образуя $[C_7H_7CrC_5H_5]^+$ [481]. Незаряженный комплекс также может быть получен при действии *изо*-C_3H_7MgBr на смесь $CrCl_3$, циклогептатриена и циклопентадиена в диэтиловом эфире [285, 481]. ЯМР-спектры $C_7H_7CrC_5H_5$ в таких растворителях, как CS_2, бензол, гексадейтеробензол, содержат только две полосы поглощения, что подтверждает наличие в структуре системы двух совершенно симметричных колец. Измеренная величина дипольного момента ($\sim$0,8 D) указывает на некоторое разделение заряда в молекуле комплекса [126].

Было предпринято много попыток получить молибденсодержащие аналоги $C_7H_7CrC_5H_5$ по реакции $C_7H_7Mo(CO)_2I$ с NaC_5H_5 в тетрагидрофуране. Однако результаты анализа оранжевых диамагнитных кристаллов, получающихся с 77%-ным выходом, соответствуют формуле $C_7H_7MoC_5H_5(CO)_2$ [280, 285 481]. Строение этого комплекса будет детально обсуждено в главе V, так как предполагается, что семичленный цикл в этом соединении, так же как $C_7H_7Co(CO)_3$ [284], присоединен

к металлу, как π-аллильная группировка. $C_7H_7Mo(CO)_2I$ также взаимодействует с $NaMn(CO)_5$ с образованием темно-зеленого $C_7H_7Mo(CO)_2Mn(CO)_5$; предполагают, что в этом соединении имеется связь молибден—марганец [481]. ЯМР-спектры этого соединения содержат единственную резонансную линию и, следовательно, подтверждают присутствие симметричного семичленного кольца.

Замещенные соединения типа $C_7H_6RCrC_5H_5$ были неожиданно получены путем ацилирования $C_6H_6CrC_5H_5$ по Фриделю — Крафтсу в мягких условиях [127]. $C_6H_6CrC_5H_5$ взаимодействует с $CH_3COCl/AlCl_3$ и $C_6H_5COCl/AlCl_3$ в CS_2 при —40° с образованием катионов $[C_7H_6CH_3CrC_5H_5]^+$ и $[C_7H_6C_6H_5CrC_5H_5]^+$. При этой реакции происходит, очевидно, внедрение атома углерода карбонильной группы ацила в шестичленный цикл с образованием семичленного цикла, в то время как арильный или алкильный остаток, связанный с карбонильной группой, становится заместителем при углеродном атоме C_7 лиганда. Более подробно механизм этой реакции пока не изучен. Возможно, что первой ступенью является атака нуклеофильного ацильного катиона на металл, так как ацилирования свободного бензола в таких же условиях не происходит [39]. Катионы $[C_7H_6CH_3CrC_5H_5]^+$ и $[C_7H_6C_6H_5CrC_5H_5]^+$ также могут быть получены путем реакций внутрисферного замещения из $C_6H_6CrC_5H_5$ и метил- или фенилциклогептатриена в присутствии хлористого алюминия. Диамагнитные нейтральные комплексы $C_7H_6CH_3CrC_5H_5$ и $C_7H_6C_6H_5CrC_5H_5$ образуются из соответствующих катионных комплексов при восстановлении их щелочным раствором $Na_2S_2O_4$. Изучение ЯМР-спектров сине-черного $C_7H_6CH_3CrC_5H_5$ в C_6D_6 подтверждает присутствие трех типов протонов в соотношении 6 : 5 : 3. Взаимодействие $C_6H_6MnC_5H_5$ с ацилгалогенидами и $AlCl_3$ в CS_2 также ведет к расширению цикла. Образующиеся при этом диамагнитные катионы $[C_7H_6RMnC_5H_5]^+$ можно осадить в виде гексафторфосфата. Их ИК-спектры очень похожи на ИК-спектры аналогичных комплексов хрома [127].

$C_7H_7VC_5H_5$, изоэлектронный катиону $[C_7H_7CrC_5H_5]^+$, был получен в 1959 г. Кингом и Стоуном [288] из $C_5H_5V(CO)_4$ и циклогептатриена. Пурпурное парамагнитное твердое вещество может возгоняться, умеренно растворяется в органических растворителях и совершенно устойчиво на воздухе. Его более высокая устойчивость по сравнению с изомерным $V(C_6H_6)_2$ объяснялась наличием резонансной стабилизации следующего типа:

$$C_7H_7^+V^0C_5H_5^- \longleftrightarrow C_7H_7^-V^{2+}C_5H_5^-.$$

Рентгенографическое исследование подтвердило, что комплекс $C_7H_7VC_5H_5$ имеет настоящую сэндвичеву структуру [121]. Атом металла находится между точно параллельными, плоскими и симметричными циклами; расстояние С—С составляет 1,424 Å в пятичленном цикле и 1,403 Å — в семичленном. Хотя ванадий приблизительно равно отстоит от всех атомов углерода ($V—C_{7,\,цикл} = 2,25$ Å, $V—C_{5,\,цикл} = 2,23$ Å), расстояния между металлом и центрами циклов различны ($V—C_7H_7 = 1,50$ Å, $V—C_5H_5 = 1,90$ Å). $C_7H_7VC_5H_5$ образует орторомбические кристаллы; элементарная ячейка характеризуется параметрами $a = 11,058$ Å, $b = 10,845$ Å, $c = 7,929$ Å и содержит четыре молекулы. Для орторомбических кристаллов $C_7H_7CrC_5H_5$ постоянные решетки почти те же самые ($a = 11,08$ Å; $b = 10,85$ Å; $c = 7,93$ Å), и в силу того, что ИК-спектры этих соединений также очень похожи, их структуры могут быть очень близки.

Два других производных циклогептатриенилванадия были получены из $V(CO)_6$ и циклогептатриена [50, 424]. В то время как темно-зеленый диамагнитный $C_7H_7V(CO)_3$ легко может быть выделен из реакционной смеси вследствие своей растворимости в углеводородах, красно-коричневый $[C_7H_7VC_7H_8][V(CO)_6]$ нерастворим в неполярных растворителях. Механизм взаимодействия $V(CO)_6$ в C_7H_8 еще не изучен. Оба вещества могут образовываться из одного и того же промежуточного продукта, по-видимому, из $C_7H_8V(CO)_3$, однако совершенно не изучены условия, соблюдение которых необходимо для дальнейшего получения того или другого комплекса. Все проведенные до сих пор эксперименты проходили с различными относительными выходами каждого из двух продуктов [50]. Ионный комплекс $[C_7H_7VC_7H_8][V(CO)_6]$ весьма неустойчив на воздухе, а в растворе он быстро разлагается даже в отсутствие воздуха.

Красный $[C_7H_7VC_7H_8][B(C_6H_5)_4]$ можно осадить из свежеприготовленного ацетонового раствора, немедленно добавив к нему $Na[B(C_6H_5)_4]$. Полученное соединение, так же как и $[C_7H_7VC_7H_8][V(CO)_6]$, обладает парамагнетизмом, соответствующим наличию одного неспаренного электрона. По-видимому, этот парамагнетизм обусловлен катионом $[C_7H_7VC_7H_8]^+$, поскольку тетрафенилборат-ион и гексакарбонилванадий-ион диамагнитны. ИК-спектры $[C_7H_7VC_7H_8][V(CO)_6]$ подтверждают предполагаемую структуру, а именно они имеют максимум поглощения при 789 $см^{-1}$, характерный для C_7H_7-содержащих комплексов металлов, например для $C_7H_7V(CO)_3$ (785 $см^{-1}$), $C_7H_7VC_5H_5$ (784 $см^{-1}$), $[C_7H_7Mo(CO)_3]^+$ (798 $см^{-1}$) [50].

Рентгенографические исследования показали, что второй продукт реакции $C_7H_7V(CO)_3$ характеризуется почти октаэдрической координацией у атома металла и содержит совершенно плоский циклический лиганд [9]. Плоскость цикла расположена параллельно той плоскости, в которой лежат три атома кислорода.

а расстояния V—O и $V—C_{цикл}$ составляют ~3,1 и ~2,3 Å. В соответствии с этой структурой ИК-спектры содержат только две полосы CO-группы при 1915 и 1975 *см*$^{-1}$, так же как это было найдено в случае изоэлектронных комплексов $C_5H_5Mn(CO)_3$ и $C_6H_6Cr(CO)_3$. ЯМР-спектры $C_7H_7V(CO)_3$ особенно интересны. На основе рентгенографических исследований в ЯМР-спектре следует ожидать появления единственного сигнала, соответствующего семи эквивалентным протонам семичленного кольца. Найдено, что это действительно так для спектра вещества в толуольном растворе при низких температурах (—50°) [192]. При нагревании структура сигнала претерпевает существенное изменение, которое можно объяснить уменьшением симметрии семичленного цикла. Возможно, он переходит в систему с тремя делокализованными двойными связями и карбониевым атомом углерода. ЯМР-спектр такой несимметричной C_7H_7-группы должен приблизительно отвечать системе $A_2B_2CD_2$, и величины химических сдвигов и константы спин-спинового взаимодействия, измеренные в интервале температур 30—160°, находятся в хорошем соответствии. Может оказаться важным то обстоятельство, что предполагаемое образование карбониевого атома углерода будет благоприятствовать смещению электронной плотности от металла к семичленному циклу. Эти выводы, основанные на изучении ЯМР-спектров, дополняются исследованием ИК-спектров $C_7H_7V(CO)_3$, которые гораздо более сложны в растворе при комнатной температуре, чем в твердом состоянии [192].

После того как удалось получить циклогептатриеновые комплексы металлов VI группы, провели эксперимент по взаимодействию карбонилов железа с циклогептатриеном [45, 317]; при этом была выделена желтая маслообразная жидкость, результаты анализа которой соответствуют формуле $C_7H_8Fe(CO)_2$. Однако повторные исследования этого соединения показали, что триеновый цикл в этом соединении связан не с $Fe(CO)_2$-группой, а с $Fe(CO)_3$ [47, 92]. Это подтверждается появлением в ИК-спектре трех интенсивных полос валентных колебаний CO-связи при 2050, 1989 и 1975 *см*$^{-1}$, которые нельзя объяснить наличием только двух координированных CO-групп. Кроме того, полоса средней интенсивности при ~1660 *см*$^{-1}$ подтверждает присутствие некоординированной двойной связи. В соответствии с правилом об эффективном атомном номере нульвалентному атому железа для заполнения своей внешней оболочки необходимо принять 10 электронов; эти электроны дают три CO-группы и две пары π-электронов триена, так что остается еще одна несвязанная двойная связь. В силу этих обстоятельств для $C_7H_8Fe(CO)_3$ была принята структура, приведенная на рис. 41, подтвержденная изучением ЯМР-спектров (табл. 13). Протоны метиленовой

группы здесь также неэквивалентны, будучи расположенными на различных расстояниях от атома металла [47].

Таблица 13

ЯМР-СПЕКТРЫ ТРИКАРБОНИЛЦИКЛОГЕПТАТРИЕНЖЕЛЕЗА В CCl_4 [47, 92]

Химический сдвиг, τ-значения	~4,2	~4,7	~4,8	~6,7	~7,0	~7,6	~7,7
Относительная интенсивность	1	2	1	1	1	1	1
Отнесение (в соответствии с рис. 41)	H_3	$H_5 + H_6$	H_2	H_4	H_7	H_1	H_1

Кроме $C_7H_{10}Fe(CO)_3$ (рассмотренного в разделе IV. 10) и $C_7H_8Fe(CO)_3$, при взаимодействии карбонилов железа с циклогептатриеном образуется желтый трехъядерный комплекс состава $(C_7H_8)_2[Fe(CO)_3]_3$. Полагают, что этот комплекс имеет строение, показанное на рис. 42, причем две группы $C_7H_8Fe(CO)_3$

Рис. 41.

Рис. 42.

координированы с третьей группой $Fe(CO)_3$ посредством свободных двойных связей молекулы триена [47]. Недавно был получен оранжево-красный кристаллический $C_7H_8Fe_2(CO)_6$, но в этом соединении связь циклогептатриен—металл аналогична тем, которые присутствуют в π-аллилкарбонильных комплексах железа [468].

Было проведено детальное исследование химических свойств $C_7H_8Fe(CO)_3$. В присутствии никеля Ренея при комнатной температуре происходит гидрирование свободных двойных связей с образованием трикарбонилциклогептадиен-1,3-железа приблизительно с 20%-ным выходом. При действии водорода под давлением при 130° комплекс полностью разрушается и образуется циклогептан. Окислители, такие, как OsO_4 или надфталевая кислота, не вызывают превращений комплекса с некоординированной

связью C=C в 1,2-диол или эпокись, так как соединение очень быстро разлагается. То же происходит при взаимодействии с C_6H_5Li или C_6H_5MgBr в различных условиях [47]. Реакция внутрисферного замещения с циклооктатетраеном приводит к образованию $C_8H_8Fe(CO)_3$ [317]. В органических растворителях, например в хлороформе, этиловом спирте или пропионовом ангидриде, $C_7H_8Fe(CO)_3$ взаимодействует с HCl, HBr и HBF_4 с образованием солей катиона трикарбонилциклогептадиенилжелеза (см. рис. 43) [47, 92]. Соответствующие галогениды очень хорошо растворимы в воде, и катион

Рис. 43.

$[C_7H_9Fe(CO)_3]^+$ можно легко осадить из водных растворов гексафторфосфатом, кремнийвольфраматом, рейнекатом и другими анионами большого размера. Очень устойчивый $[C_7H_9Fe(CO)_3]BF_4$, не разлагающийся даже при температуре кипения этилового спирта, взаимодействует в ацетоне с иодидом калия с образованием кристаллического циклогептатриенильного комплекса состава $C_7H_7Fe(CO)_2I$ каштанового цвета. Как и следовало ожидать, ИК-спектры солей катиона $[C_7H_9Fe(CO)_3]^+$ очень похожи на спектры соответствующих катионов $[C_5H_5Fe(CO)_3]^+$ и $[C_6H_7Fe(CO)_3]^+$; они содержат три интенсивные полосы валентных колебаний CO при ~2100, ~2050 и 1970 *см*$^{-1}$. В ЯМР-спектрах $[C_7H_9Fe(CO)_3]^+$ в серной кислоте или в жидкой двуокиси серы имеются пять сложных групп резонансных сигналов с отношением интенсивностей $1(H_4):2(H_{3,5}):2(H_{2,6}):2(H_{1,7}):2(H_{1,7})$ (отнесение делается в соответствии с рис. 43) [92, 96, 97]. Сравнение результатов, полученных для $[C_7H_8DFe(CO)_3]^+$ в D_2SO_4 показывает, что протон или дейтерон, присоединенные к циклогептатриеновому лиганду, частично вносят вклад в резонансный сигнал, расположенный в области самого высокого поля. Присоединение протона к $C_7H_8Fe(CO)_3$ в концентрированной кислоте, следовательно, можно рассматривать как стереоспецифическую реакцию [97].

$[C_7H_9Fe(CO)_3]^+$ также образуется с выходами, близкими к количественным, при отщеплении гидрид-иона от $C_7H_{10}Fe(CO)_3$ под действием трифенилметилтетрафторбората в хлористом метилене. В противоположность этому при взаимодействии $[C(C_6H_5)_3]BF_4$ с $C_7H_8Fe(CO)_3$ трифенилметил-катион присоединяется к триену с образованием катиона замещенного трикарбонилциклогептадиенилжелеза [92]:

$$C_7H_8Fe(CO)_3 + [C(C_6H_5)_3]BF_4 \longrightarrow [(C_6H_5)_3C{-}C_7H_8Fe(CO)_3]BF_4.$$

Получение катиона трикарбонилтропилийжелеза было осуществлено другим способом [489]:

$$1\text{-}CH_3OC_7H_7 + Fe_2(CO)_9 \longrightarrow 1\text{-}CH_3OC_7H_7Fe(CO)_3 \xrightarrow{HBF_4} [C_7H_7Fe(CO)_3]BF_4.$$

Тетрафторборат, образующий желтые иглы с т. пл. 112°, гидролизуется в воде, давая трикарбонилтропилалкогольжелезо, из которого катион трикарбонилтропилийжелеза может быть выделен под действием фторборной кислоты. Катион $[C_7H_7Fe(CO)_3]^+$ значительно менее устойчив, чем аналогичные катионы $[C_7H_7M(CO)_3]^+$ (M=Cr, Mo). Было сделано предположение, что в соединении железа внутрисферная тропилиевая группа имеет более низкую симметрию, так как в ИК-спектре этого соединения присутствуют три интенсивные полосы валентных колебаний CH-группы по сравнению с единственной полосой поглощения в ИК-спектре соответствующих катионов хрома и молибдена. Атом железа в $C_7H_7Fe(CO)_3$, возможно, связан с пятью атомами углерода кольца, причем одна двойная связь остается некоординированной. Однако в ЯМР-спектре присутствует только одна интенсивная резонансная линия; полагают, что это вызвано быстрой валентной таутомеризацией, аналогичной «динамическому эффекту», найденному Липскомбом у циклооктатетраентрикарбонилжелеза (см. разд. IV. 13).

Трикарбонилтропонжелезо $C_7H_6OFe(CO)_3$ (диамагнитное вещество желтого цвета) может быть получен из ацетилена и карбонилов железа под давлением, а также при непосредственном взаимодействии тропона с $Fe_3(CO)_{12}$ при ~80°. Он существует в виде двух изомерных форм, отличающихся по температуре плавления (63,5—64,5 и 83—84°), но обладающих идентичными ИК-спектрами [251, 416]. Кроме полосы поглощения кетонной CO-группы при 1637 *см*$^{-1}$ и трех частот колебаний связи металл—карбонил при 2066, 2008 и 1992 *см*$^{-1}$, эти спектры содержат полосу поглощения при 1613 *см*$^{-1}$, которая обусловлена присутствием свободной двойной связи, как в $C_7H_8Fe(CO)_3$. Рентгенографически было определено строение изомера трикарбонилтропонжелеза с т. пл. 63,5—64,5 [465]. Как показано н

рис. 44, атом железа координируется только с четырьмя из семи атомов углерода. Молекула тропона не планарна, она располагается в двух плоскостях, пересекающихся под углом 143°. Длины связей и валентные углы близки к тем, которые найдены в трикарбонил-2, 4, 6-трифенилтропонжелезе. $C_7H_6OFe(CO)_3$ в бензоле имеет дипольный момент 4,3 D.

Трикарбонилтропонжелезо вступает в реакции, типичные для кетонов, с образованием желтого фенилгидразона, а также красного 2, 4-динитрофенилгидразона. Подобно трикарбонилциклопентадиенонжелезу он взаимодействует с гидрохиноном с образованием аддукта $[C_7H_6OFe(CO)_3]_2 \cdot HOC_6H_4OH$. Гидрирование

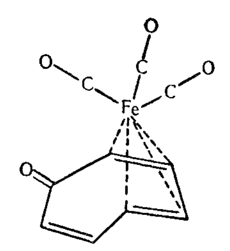


Рис. 44.

$C_7H_6OFe(CO)_3$ по свободной двойной связи тропонового цикла в присутствии палладиевого катализатора под давлением приводит к образованию $C_7H_8OFe(CO)_3$. При действии трифенилфосфина образуется тропон и в малых количествах $C_7H_6OFe(CO)_2P(C_6H_5)_3$ [416].

До того как были проведены рентгенографические исследования трикарбонилтропонжелеза, предполагали, что этот комплекс может существовать в двух оптически активных формах; более того, в случае несимметрично замещенных тропонов должны существовать два изомерных соединения, каждое в двух оптически активных формах. Комплексы железа эмпирической формулы $(C_6H_5C_2H)_3Fe(CO)_4$ действительно представляют собой рацематы двух изомеров трикарбонил-2, 4, 6-трифенилтропонжелеза [416]. Строение молекулы одного из этих изомеров, образующего темно-красные орторомбические кристаллы с постоянными решетки $a = 19{,}53$, $b = 7{,}62$ и $c = 15{,}03$ Å изображено на рис. 45.

Так, один из изомеров трикарбонилтропонжелеза построен следующим образом: четыре атома углерода $C_{4,5,6,7}$ лежат в одной, а три других $C_{1,2,3}$ в другой плоскости. Угол между двумя плоскостями составляет 139°. По-видимому, важную роль играет то обстоятельство, что концевые атомы C_4 и C_7 координи-

рованного фрагмента до некоторой степени искажены и претерпевают sp^3-гибридизацию, которая возможна при одновременном образовании σ- и π-связей между диеновой системой и металлом [387].

$C_7H_8FeC_7H_{10}$ может быть получен по методу Гриньяра [149]. Это красно-коричневое диамагнитное твердое вещество возгоняется в вакууме при 55—60°, но термически не очень устойчиво. Предположения о строении этого соединения основаны, во-первых, на анализе продуктов разложения, содержащих циклогептадиен-1, 3 и циклогептатриен-1, 3, 5 приблизительно в равных количествах, и, во-вторых, на результатах исследования

Рис. 45.

ЯМР-спектров, которые в бензоле состоят из пяти групп резонансных линий с отношением интенсивностей 2 : 4 : 4 : 4 : 4.

Взаимодействие $[C_2H_4PtCl_2]_2$ или $H[C_2H_4PtCl_3]$ с циклогептатриеном приводит к образованию желтого кристаллического продукта $C_7H_8PtCl_2$ [8, 482]. Этот же комлекс получается наряду с солью $(C_7H_7)_2PtCl_6$ при добавлении циклогептатриена к раствору H_2PtCl_6 в ледяной уксусной кислоте. Он может быть отделен от соли тропилия путем экстракции метиленхлоридом [482]. Соответствующий оранжевый бром-комплекс $C_7H_8PtBr_2$ получается или из $C_7H_8PtCl_2$ и LiBr в ацетоне, или наряду с $(C_7H_7)_2PtBr_6$ из $PtBr_4$ (или H_2PtBr_6) и циклогептатриена в ледяной уксусной кислоте [138, 482]. Оба комплекса дигалогеноциклогептатриенплатины устойчивы на воздухе и растворимы в концентрированных растворах галогенводородных кислот, из которых они могут быть выделены без изменения. Отщепление гидрид-иона с образованием тропилийплатинового комплекса не происходит под действием тритилтетрафторбората в метиленхлориде. При действии цианида калия или пиридина в молярном соотношении 1 : 2 на $C_7H_8PtX_2$ происходит замещение олефиновой группы [482].

10. Циклогептадиен-1, 3-овые комплексы металлов

Среди комплексов этого типа известны только комплексы железа с циклогептадиеном-1, 3. $C_7H_{10}Fe(CO)_3$ может быть получен четырьмя различными способами:

а) прямым взаимодействием циклогептадиена-1, 3 с карбонилами железа под давлением [195] или при кипячении в гептане [195] или метилциклогексане [92];

б) посредством гидрирования $C_7H_8Fe(CO)_3$ в присутствии никеля Ренея [47];

в) при восстановлении $[C_7H_9Fe(CO)_3]^+$ натрийборгидридом [97];

г) при взаимодействии циклогептатриена с $Fe(CO)_5$ наряду с $C_7H_8Fe(CO)_3$, $C_7H_8Fe_2(CO)_6$ и трехъядерным циклогептатриеновым комплексом железа, описанными выше [47, 92]; относительный выход различных веществ сильно зависит от времени протекания реакции. Механизм последней реакции пока остается невыясненным; в качестве промежуточного соединения может образовываться карбонилгидрид железа [92].

$C_7H_{10}Fe(CO)_3$ — желтая жидкость, кипящая при 60° и 0,5 *мм* Hg, сравнительно устойчива на воздухе и легко растворима в органических растворителях. Это соединение реагирует с тритилтетрафторборатом, образуя катион $[C_7H_9Fe(CO)_3]^+$. ЯМР-спектры $C_7H_{10}Fe(CO)_3$ содержат 4 сигнала при $\tau = 4{,}8$; 7,0; 8,1 и 8,6 с отношением интенсивностей 2 : 2 : 4 : 2 [47, 92]. $C_7H_8FeC_7H_{10}$ уже рассматривался в разделе IV. 9.

$C_7H_8OFe(CO)_3$ — светло-желтое вещество, кетонный аналог соединения $C_7H_{10}Fe(CO)_3$, образуется при каталитическом гидрировании трикарбонилтропонжелеза, свойства которого весьма близки к свойствам $C_7H_8OFe(CO)_3$ (так, он дает 2, 4-динитрофенилгидразон, а также продукт замещения с трифенилфосфином). Его дипольный момент составляет 4,53 D ($C_7H_6OFe(CO)_3$ имеет дипольный момент 4,3 D), тогда как частоты валентных колебаний кетонной CO-группы лежат при 1661 *см*$^{-1}$ (а в спектре $C_7H_6OFe(CO)_3$ — при 1637 *см*$^{-1}$). На основе этого сходства было сделано предположение о том, что $C_7H_8OFe(CO)_3$ следует рассматривать как трикарбонилжелезокомплекс с сопряженным циклогептадиен-2, 4-оном [416]. Известно также изомерное, менее устойчивое соединение, в котором лиганд C_7H_8O следует рассматривать как циклогептадиен-3,5-он. Кетонная группа не является сопряженной с двойными связями, и, следовательно, в ИК-спектре этого соединения полосы поглощения лежат при более высоких значениях волновых чисел (1712 *см*$^{-1}$) [416].

Кроме $C_7H_8OFe(CO)_3$, при гидрировании трикарбонилтропонжелеза образуются небольшие количества четырех различных многоядерных комплексов [416]. Они окрашены в различные оттенки желтого цвета, вплоть до цвета охры, мало растворимы в органических растворителях и разлагаются при температурах 170—270°. Основываясь на результатах химического

Рис. 46.

анализа и определения молекулярных весов, для одного из перечисленных комплексов была предложена структура, приведенная на рис. 46.

11. Азуленовые комплексы металлов

Азулен занимает особое место среди рассматриваемых здесь олефиновых лигандов, так как атом металла, по-видимому, может образовывать связь с ненасыщенным семичленным циклом или ненасыщенным пятичленным циклом, или и с тем и другим одновременно. Как стало известно в настоящее время, тип связи целиком определяется атомом металла.

Первый азуленовый комплекс металла $C_{10}H_8Mo_2(CO)_6$ был получен Бартоном и Уилкинсоном [48] из гексакарбонилмолибдена и незамещенного азулена $C_{10}H_8$. Позднее тем же методом были получены соответствующие комплексы 4,6,8-триметилазулена и 1,4-диметил-7-изопропилазулена (гвайазулена) [46]. Комплекс $C_{10}H_8Mo_2(CO)_6$, образующий черные диамагнитные кристаллы, мало растворим в органических растворителях и разлагается выше 150° с отщеплением азулена. ИК-спектр в области валентных колебаний CO содержит пять полос поглощения при 2024, 1965, 1954, 1908 и 1888 *см*$^{-1}$ [173]. Таким образом, в комплексе имеются, по-видимому, лишь концевые CO-группы. Из возможных структур (см. рис. 47) наиболее вероятной представляется структура II, так как оба атома металла в ней имеют формальную конфигурацию инертного газа [46]. Величина

дипольного момента в бензольном растворе (7,87±0,07D) подтверждает *цис*-расположение двух $Mo(CO)_3$-групп [123].

$C_{10}H_8Mo_2(CO)_6$ характеризуется максимумами поглощения при 275, 326, 403 и 475 *ммк*, а соответствующий комплекс 1,4-диметил-7-изопропилазулена дает полосы поглощения при 270, 330, 403 и 475 *ммк* [46].

При длительном взаимодействии азулена с $Fe(CO)_5$ или $Fe_3(CO)_{12}$ образуется два азуленовых комплекса [45, 46].

Рис. 47.

$C_{10}H_8Fe_2(CO)_5$ представляет собой твердое диамагнитное вещество темно-красного цвета, устойчивое на воздухе, умеренно растворимое в полярных органических растворителях и возгоняющееся при 100° в вакууме. Его предполагаемая структура изображена на рис. 48. В этом случае также вполне вероятно

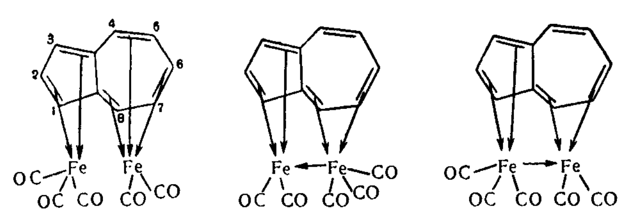


Рис. 48.

цис-расположение металлкарбонильных групп, так как дипольный момент соединения в бензольном растворе составляет 3,97±±0,07D. Однако до сих пор окончательно не установлено, какой из двух циклов связан с группой $Fe(CO)_2$, а какой с группой $Fe(CO)_3$, или, может быть, все π-электроны азулена фактически принимают участие в образовании связи с металлом. На основании теоретических предпосылок предполагали, что группа $Fe(CO)_2$ связана с ненасыщенным пятичленным циклом азулена [42]. Но в связи с тем, что такая структура согласуется с *транс*-расположением железокарбонильных групп, необходимо

обсудить справедливость этого предположения. Второй продукт, образующийся при взаимодействии азулена с карбонилами железа, представляет собой твердое светло-коричневое парамагнитное вещество приблизительного состава $(C_{10}H_8)_2Fe_5(CO)_{13}$. Соединение умеренно растворимо в органических растворителях. В настоящее время структура его мало изучена, хотя наличие в ИК-спектре интенсивной полосы при 1765 $см^{-1}$ подтверждает присутствие в соединении мостиковых CO-групп [46].

ЯМР-спектры $C_{10}H_8Fe_2(CO)_5$ показывают, что протоны, занимающие в цикле положения 1, 8 и 7, не эквивалентны протонам, находящимся в положениях 3, 4 и 5, т. е. комплекс не симметричен относительно плоскости, перпендикулярной плоскости циклов и проходящей через атомы углерода 2 и 6. Следовательно, соединения, являющиеся производными симметрично замещенных азуленов, должны иметь энантиоморфные формы, в то время как производные несимметрично замещенных азуленов должны существовать в виде геометрических изомеров, каждый из которых образует по два энантиоморфных изомера. Было показано, что комплекс пентакарбонилгвайазулендижелезо $C_{15}H_{18}Fe_2(CO)_5$, получающийся из $Fe(CO)_5$ или $Fe_3(CO)_{12}$ и гвайазулена, может быть разделен хроматографически на два геометрических изомера. Оба изомера обладают совершенно идентичными ИК- и УФ-спектрами, а также очень похожи по химическим свойствам, хотя их температуры плавления различны. Однако ЯМР-спектры изомеров значительно отличаются; это лучше всего удается объяснить, если принять структуры, представленные на рис. 49. Попытки разделить геометрические изомеры на энантиоморфные формы с помощью (+)-лактозы оказались безуспешными.

Кроме производных гвайазулена, были получены комплексы 1,3-дидейтероазулен-, 4-метилазулен- и 4,6,8-триметилазуленпентакарбонилдижелезо. Их химические свойства очень похожи на свойства $C_{10}H_8Fe_2(CO)_5$. Изучение ЯМР-спектра 4,6,8-триметилазуленпентакарбонилдижелеза показывает, что здесь так же, как и в незамещенном комплексе, положения 4 и 8 неэквивалентны; метильные группы, присоединенные в этих положениях, имеют различные сигналы протонов [46].

$Mn_2(CO)_{10}$ взаимодействует с азуленом и с 4,6,8-триметилазуленом с образованием диамагнитного комплекса бледно-желтого цвета — гексакарбонилдиазулендимарганца, предполагаемое строение которого показано на рис. 50 (R=H, CH_3) [46]. Эти соединения с трудом поддаются очистке, растворяются в органических растворителях, но в растворе разлагаются. Поэтому ЯМР-спектры хорошего разрешения получить не удалось.

В другом двухъядерном азуленкарбонильном комплексе металла $[C_{10}H_8V(CO)_4]_2$, по-видимому, опять происходит координация пятичленного цикла азулена с атомами металла [358]. Это вещество получается из азулена и $V(CO)_6$ в гексане в виде нелетучих, желто-оранжевых кристаллов, практически нерастворимых в органических растворителях. Масс-спектрометрические исследования подтверждают димерный характер его структуры.

Рис. 49.

Соответствующий 4, 6, 8-триазуленовый комплекс, более растворимый, чем $[C_{10}H_8V(CO)_4]_2$, определенно диамагнитен. ИК-спектры азуленкарбонилванадия содержат три полосы валентных колебаний СО; эти полосы находятся при 2020, 1923 и 1901 *см*$^{-1}$ в спектре $[C_{10}H_8V(CO)_4]_2$ и при 2024, 1926 и 1901 *см*$^{-1}$ в спектре $[C_{13}H_{14}V(CO)_4]_2$. Следовательно, маловероятно, чтобы в этих соединениях содержались мостиковые СО-группы [358].

Предпринимались попытки получить диазуленовые комплексы металлов, не содержащие дополнительных стабилизирующих лигандов СО. Взаимодействие $CrCl_3$ с 4,6,8-триметилазуленом в реакции Фриделя — Крафтса (в присутствии $AlCl_3$ и металлического алюминия в качестве восстановителя) с последующим гидролизом приводит к образованию комплексного катиона, который удается восстановить дитионитом натрия до нейтрального комплекса, однако выделить этот комплекс в чистом виде пока не удалось [381]. Тем не менее в последнее время были достигнуты некоторые успехи благодаря применению реакции Гриньяра (см. главу III), условия протекания которой более мягкие, чем при восстановлении по Фриделю — Крафтсу. При ультрафиолетовом облучении системы $CrCl_3$—азулен—*изо*-C_3H_7MgBr—диэтиловый эфир были выделены темно-зеленые диамагнитные кристаллы вещества состава $C_{20}H_{18}Cr$ [152]. Они чрезвычайно чувствительны к действию воздуха, легко растворимы в органических растворителях и возгоняются при 75° в вакууме без разложения. Найдено, что дипольный момент этого соединения в циклогексане составляет 1,18±0,1D. На основе результатов спектроскопического исследования и опытов по гидрированию можно предположить, что $C_{20}H_{18}Cr$ имеет структуру азулената азуленийхрома (рис. 51). В присутствии никеля Ренея последний присоединяет три молекулы водорода, что подтверждает наличие в молекуле трех свободных двойных связей. Следует заметить, что образование азулената азуленийхрома может произойти в результате присоединения гидрид-иона к азулену через стадию комплексообразования. Это в свою очередь предполагает, что при реакции Гриньяра промежуточно образуется гидрид хрома, по-видимому, вследствие разложения алкильных производных хрома.

Рис. 50.

Синее кристаллическое вещество $C_{20}H_{24}Cr$ (рис. 52), образующееся в результате гидрирования $C_{20}H_{18}Cr$, количественно превращается при окислении водного раствора воздухом в желтый катион $[C_{20}H_{24}Cr]^+$, который может быть осажден в виде гексафторфосфата [152].

Аналогичные реакции с $C_{10}H_8Mo_2(CO)_6$ приводят к образованию фиолетового твердого вещества приблизительного состава $C_{20}H_{16-18}Mo$ [173]. Однако еще необходима тщательная проверка этой формулы.

Если в вышеприведенной реакции Гриньяра заменить $CrCl_3$ на $C_5H_5CrCl_2 \cdot$ТГФ, то с выходом около 10% образуется

азуленийциклопентадиенилхром $C_{10}H_9CrC_5H_5$ [152]. Это соединение первоначально было получено, как и $C_7H_7CrC_5H_5$, из азулена и $C_6H_6CrC_5H_5$ по реакции внутрисферного замещения в присутствии комплекса трифторида бора с диметиловым эфиром [128]. Желтый парамагнитный катион $[C_{10}H_9CrC_5H_5]^+$, первоначально образующийся при гидролизе реакционной смеси, может быть легко восстановлен дитионитом натрия в щелочном растворе, при этом образуется зеленое диамагнитное вещество $C_{10}H_9CrC_5H_5$. Его можно подвергнуть возгонке в вакууме при $\sim 70°$, но оно моментально разлагается на воздухе с выделением азулена.

Рис. 51.

Рис. 52.

В присутствии никеля Ренея $C_{10}H_9CrC_5H_5$ в растворе присоединяет одну молекулу водорода с образованием синего циклопентадиенил(триметиленциклогептатриенил)хрома, который при окислении на воздухе образует желтый катион $[C_{10}H_{11}CrC_5H_5]^+$ [128].

Были тщательно изучены ЯМР-спектры $C_{10}H_9CrC_5H_5$ и $C_{10}H_{11}CrC_5H_5$, а также соединения $C_{13}H_{15}CrC_5H_5$, которое может быть получено из 4,6,8-триметилазулена и $C_6H_6CrC_5H_5$; результаты исследований приводятся в табл. 14.

Сравнение ЯМР-спектра $C_{10}H_9CrC_5H_5$ со спектром катиона $C_{10}H_9^+$ показывает, что по своему положению сигналы протона метиленовой группы и олефиновых протонов, присоединенных в положении 3, почти не отличаются у этих двух веществ.

Это подтверждает предположение о том, что атом металла в $C_{10}H_9CrC_5H_5$ связан с азуленовым лигандом через семичленный цикл. Атом металла, по-видимому, расположен не строго симметрично по отношению к лиганду, так как сигналы протонов пятичленного цикла, дающие широкий мультиплет в случае $C_{10}H_9^+$, расщепляются на две явно отдельные друг от друга группы линий с относительной интенсивностью 2 ($H_{4,8}$) : 3 ($H_{5,6,7}$) [191].

Таблица 14

ЯМР-СПЕКТРЫ КОМПЛЕКСОВ АЗУЛЕНИЙЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛХРОМА

Соединения	Химический сдвиг, τ-значение	Относительная интенсивность	Отнесение
$C_{10}H_9CrC_5H_5$	6,29	5	C_5H_5
	6,05	2	1, 1′
	4,36	3	5, 6, 7
	3,83	2	4, 8
	3,43	1	2, 3
	2,86	1	
$C_{13}H_{15}CrC_5H_5$	7,0; 7,26; 7,11	9	4, 6, 8
	6,37	5	C_5H_5
	6,2	2	1, 1′
	4,37	2	5, 7
	3,4	1	} 2, 3
	2,65	~1	
$C_{10}H_{11}CrC_5H_5$	7,55	2	2, 2′
	6,58	4	1, 1′; 3, 3′
	4,37	5	4, 5, 6, 7, 8
	6,16	5	C_5H_5

Диазуленжелезо(0) $C_{20}H_{16}Fe$ также получается по методу Гриньяра из смеси $FeCl_3$ — азулен — *изо*-C_3H_7MgBr — диэтиловый эфир [152]. В противоположность только что рассмотренным комплексам железа, содержащим в качестве лигандов только молекулы олефинов, оранжево-коричневые диамагнитные кристаллы $C_{20}H_{16}Fe$ весьма устойчивы на воздухе. Это соединение возгоняется в вакууме при 90—100° и плавится при $\sim 146°$ без разложения. При гидрировании в присутствии никеля Ренея присоединяется пять молекул водорода и образуется желтый $C_{20}H_{26}Fe$. Это согласуется с наличием в $C_{20}H_{16}Fe$ пяти двойных

связей и, следовательно, со строением, представленным на рис. 53. Величина дипольного момента (определена приблизительно) не превышает 1,3D [152]. ЯМР-спектры $C_{20}H_{16}Fe$ относительно просты по сравнению со спектром $C_{20}H_{18}Cr$. Протоны свободной двойной связи координированного азулена в C_6D_6 дают две резонансные линии при —6,12 и —5,66 м. д., тогда как протоны двойной связи, координированной металлом, дают три

Рис. 53.

линии при —4,06; —3,26 и —2,44 м. д., т. е. наблюдается смещение в область более сильного поля по сравнению со свободным азуленом.

Наконец, можно сослаться на еще два галогено-4, 6, 8-триметилазуленовых комплекса металла состава $C_{13}H_{14}RhCl_3$ и $C_{13}H_{14}PdCl_2$. Эти комплексы описаны [46] весьма кратко, без подробных сведений о методах их получения и свойствах.

12. Циклооктадиеновые комплексы металлов

Циклооктадиены (чаще всего смесь изомеров этих соединений) получают из бутадиена, циклооктена или циклооктатетраена, их можно выделить в виде аддуктов с нитратом серебра. Циклооктадиен-1, 5 и *цис, транс*-циклооктадиен-1, 3 образуют аддукт 1 : 1, тогда как циклооктадиен-1, 4 и *цис, цис*-циклооктадиен-1, 3 дают аддукт 1 : 2 [70, 72, 78, 269]. Устойчивость этих аддуктов совершенно различна: *цис, цис*-1, 3-$C_8H_{12} \cdot 2AgNO_3$ и 1, 4-$C_8H_{12} \cdot 2AgNO_3$ разлагаются в водном растворе при 30 и 60° соответственно, тогда как 1, 5-$C_8H_{12} \cdot AgNO_3$ лишь слегка диссоциирует при температуре ниже 90—100°, а *цис. транс*-1, 3-$C_8H_{12} \cdot AgNO_3$ плавится без разложения при 126—127,5°. Никаких других π-комплексов металлов с циклооктадиеном-1, 3 и циклооктадиеном-1, 4 до сих пор не описано. Недавно сообщалось, что 1, 3-C_8H_{12} взаимодействует с $PdCl_2$ с образованием соединения, совершенно отличного от хорошо известного 1, 5-$C_8H_{12}PdCl_2$ [507]. В противоположность 1, 3- и 1, 4-изомерам циклооктадиены-1, 5 нашли широкое применение в качестве лигандов, и известно много циклооктадиен-1, 5-овых комплексов металлов. Как и норборнадиен, 1, 5-C_8H_{12} содержит две параллельно расположенные двойные связи, причем расстояния между ними в этих двух соединениях близки; поэтому комплексы металлов, содержащие эти два олефина, похожи. В дальнейшем формула C_8H_{12} будет обозначать циклооктадиен-1, 5.

C_8H_{12} образует аддукты состава 1 : 1 не только с $AgNO_3$, но и с галогенидами меди(I). Их можно получить: а) при взаимодействии CuCl, CuBr с C_8H_{12} [372]; б) при встряхивании раствора CuX в HX (X=Cl, Br) с C_8H_{12} [408]; в) при пропускании SO_2 в спиртовой раствор $CuCl_2$ или $CuBr_2$ в присутствии C_8H_{12} [217]. Удивительная устойчивость этих аддуктов особенно ярко иллюстрируется высокой теплотой диссоциации, равной 23,5 *ккал/моль* для $C_8H_{12} \cdot CuCl$ [408]. Рентгенографические исследования монокристалла этого соединения подтверждают его димерное строение. Атомы меди имеют квазитетраэдрическое окружение и связаны посредством мостиков хлора. C_8H_{12} имеет конформацию слегка изогнутой ванны; длина двойной связи C=C составляет ~1,40 Å, а длина простой связи C—C лежит между 1,49 и 1,59 Å. Эти данные не подтверждают выдвинутого ранее на основе изучения ИК-спектров предположения, согласно которому олефин имеет конформацию кресла [238]. Монокристалл $C_8H_{12} \cdot CuCl$ относится к триклинной системе [408], пространственной группе $P\bar{1}$ и характеризуется следующими параметрами решетки: $a = 9{,}028$, $b = 9{,}020$, $c = 6{,}387$ Å; $\alpha = 124{,}4$; $\beta = 95{,}7$; $\gamma = 104{,}9°$.

Ди- или олигоолефиновые комплексы золота — наиболее тяжелого элемента группы IБ — не были известны до 1964 г., когда Чалк описал аддукт (1 : 2) AuCl с циклооктадиеном-1, 5 [458]. Этот аддукт образуется в виде белых кристаллов либо при УФ-облучении смеси золотохлористоводородной кислоты и циклооктадиена-1, 5 в эфире, либо при взаимодействии AuCl и C_8H_{12} в этиловом спирте. В ИК-спектре аддукта при 1530 и 1520 $см^{-1}$ имеются полосы валентных колебаний C=C, что очень близко к аддуктам нитрата серебра, содержащим различные диолефины. Если вести реакцию золотохлористоводородной кислоты и C_8H_{12} в темноте, то образуется $C_8H_{12} \cdot 2AuCl$ и второе соединение приблизительного состава $C_8H_{12} \cdot AuCl_3$. Это второе соединение несколько более растворимо в хлоруглеводородах, чем аддукт Au(I). Оба соединения выделяют чистый циклооктадиен-1, 5 при взаимодействии с трифенилфосфином в четыреххлористом углероде; это подтверждает, что при координации олефин не претерпевает перегруппировки.

Способность C_8H_{12} образовывать комплексы с галогенидами металлов VIII группы изучалась, в частности, Чаттом и сотрудниками. Желтый диамагнитный $(C_8H_{12}RhCl)_2$ был первым комплексом, полученным при взаимодействии спиртового раствора $RhCl_3$ и C_8H_{12} [57]; впоследствии он был также получен при осторожном восстановлении $RhCl_3$ боргидридом натрия в присутствии C_8H_{12} и при взаимодействии $[Rh(CO)_2Cl]_2$ с C_8H_{12} [58]. Его также можно получить из $RhCl_3$ и циклооктадиена-1, 3 [507]. $(C_8H_{12}RhCl)_2$ термически устойчив до $\sim 250°$ и легко растворим в хлорсодержащих органических растворителях. Его строение было установлено в результате рентгенографических исследований, которые показали, что атомы Rh и Cl, а также центры двойных связей лежат приблизительно в одной плоскости; атомы металла имеют плоское квадратное окружение (рис. 54) [256,

Рис. 54.

257]. $(C_8H_{12}RhCl)_2$, следовательно, отличается от $[Rh(CO)_2Cl]_2$, в котором родий окружен шестью лигандами, находящимися в вершинах октаэдра. Однако длины связей Rh—Cl и Rh—Rh в обоих соединениях очень близки. Геометрия восьмичленного цикла в $(C_8H_{12}RhCl)_2$ не может быть точно определена, однако приблизительно она соответствует конформации ванны. Длины связей C=C и C—C в цикле равны 1,44 и 1,52 Å, причем длина двойной связи оказалась неожиданно большой. Это обстоятельство нашло отражение в ИК-спектрах: валентные колебания C=C в ИК-спектре этого комплекса лежат на 182 $см^{-1}$ ниже, чем в спектре свободного C_8H_{12}. ЯМР-спектры также подтверждают предполагаемую структуру. Два сигнала с соотношением интенсивностей 4 : 8 появляются при $\tau \sim 5{,}75$ и $\sim 7{,}8$, и соответственно они могут быть отнесены за счет олефиновых и алифатических протонов цикла [211]. $(C_8H_{12}RhCl)_2$ образует моноклинные кристаллы с постоянными решетки $a = 9{,}05$; $b = 25{,}4$; $c = 7{,}28$ Å; $\beta = 91{,}6°$; элементарная ячейка его содержит четыре молекулы [256, 257].

Аналогичные соединения $(C_8H_{12}RhBr)_2$ и $(C_8H_{12}RhI)_2$ были получены в результате обмена галогенами из $(C_8H_{12}RhCl)_2$ и LiBr или NaI в ацетоне [57, 58]. Они значительно менее устойчивы, чем соответствующие хлориды; предполагают, что это является следствием ослабления связи металл — олефин в силу высокого трансвлияния галогенов, которое усиливается от хло-

ра к иоду. $[C_8H_{12}Rh(OOCCH_3)]_2$ можно получить также путем замещения атомов хлора в $(C_8H_{12}RhCl)_2$ при реакции с ацетатом калия. На основе изучения ИК-спектров для этого комплекса принята структура, показанная на рис. 55, т. е. ацетатные группы образуют посредством двух атомов кислорода два симметричных мостика [58].

Рис. 55.

Галогеновые мостики в соединениях $(C_8H_{12}RhX)_2$ (X = Cl, Br, I) могут быть легко разорваны, например при взаимодействии с аминами или фосфинами:

$$(C_8H_{12}RhX)_2 + 2L \longrightarrow 2C_8H_{12}RhXL$$

(L = пиперидин при X = Cl, Br, I и L = *п*-толуидин или трифенилфосфин при X = Cl).

Взаимодействие с галогенид-ионами, так же как и с циклообразующими аминами, ведет к расщеплению, но с образованием неустойчивых комплексов анионного или катионного типа:

$$(C_8H_{12}RhCl)_2 + 2HCl \longrightarrow 2H\,[C_8H_{12}RhCl_2],$$

$$(C_8H_{12}RhCl)_2 + 2\text{Диамин} \longrightarrow 2\,[C_8H_{12}Rh\ \text{Диамин}]\,Cl.$$

При взаимодействии с 2, 2'-дипиридилом можно выделить красное соединение формулы $(C_8H_{12}Rh(C_5H_4N)_2][C_8H_{12}RhCl_2]$, тогда как NaC_5H_5 образует желтое кристаллическое соединение $C_8H_{12}RhC_5H_5$ [57, 58].

В отличие от $RhCl_3$ хлорилидиевая кислота образует при взаимодействии с 1, 5-C_8H_{12} [487, 508] или с 1, 3-C_8H_{12} [507] в этиловом спирте окрашенное в кремовый цвет соединение $[C_8H_{12}IrHCl_2]_2$, которое представляет собой одно из немногих веществ, содержащих наряду со связью металл — олефин устойчивую связь металл — водород. Присутствие такой M—H-связи показано в результате исследования ИК-спектров, содержащих интенсивную полосу при 2261 $см^{-1}$, смещающуюся при дейтерировании до 1613 $см^{-1}$. $[C_8H_{12}IrHCl_2]_2$ взаимодействует с основаниями в метиловом спирте с отщеплением галогеноводорода и образованием мостикового метоксикомплекса иридия (I) $[C_8H_{12}Ir(OCH_3)]_2$. Но при взаимодействии с диэтилфенилфосфином образуется $[(P(C_2H_5)_2C_6H_5)_3IrHCl_2]$ и восстанавливается

связь Ir—H. Циклопентадиенид натрия и ацетилацетонат таллия образуют одноядерные комплексы $C_8H_{12}IrC_5H_5$ и $C_8H_{12}Ir(CH_3COCH_2COCH_3)$ [487, 508].

Дигалогеноциклооктадиен-1,5-овые комплексы платины и палладия, вероятно, имеют структуру, показанную на рис. 56. *цис*-Галогеногруппы и циклообразующие диолефины располагаются вокруг металла в вершинах квадрата, как, например в $(C_8H_{12}RhCl)_2$. Соединение $C_8H_{12}PtCl_2$ получают из $Na_2[PtCl_4]$ или $Na_2[PtCl_6]$ и C_8H_{12} в пропаноле [55]. Оно взаимодействует с LiBr и LiI с образованием соответствующих бромида и иодида. Устойчивость галогенсодержащих комплексов изменяется в следующем порядке: Cl>Br>I, а растворимость в полярных

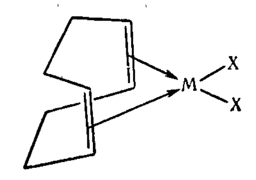


Рис. 56.

органических растворителях уменьшается в обратном порядке. $C_8H_{12}PdCl_2$ можно получить из $Na_2[PdCl_4]$ [56] или $[(C_6H_5CN)_2PdCl_2]$ [56] или $Pd(CO)Cl_2$ [164].

Последнее соединение используется как модельное для изучения реакций внутрисферного замещения окиси углерода и диолефинов. Производные циклооктадиен-1,5-палладия получить легче, но они значительно более реакционноспособны и менее устойчивы, чем их платиновые аналоги.

Значительный интерес представляют реакции $C_8H_{12}MX_2$ (M=Pt, Pd; X=галоген) со спиртами в присутствии слабых оснований, таких, как карбонат или ацетат натрия. Эти реакции идут в соответствии со следующим уравнением:

$$2C_8H_{12}MX_2 + 2ROH + 2Na_2CO_3 \longrightarrow [(C_8H_{12}OR)MX]_2 + 2NaX + 2NaHCO_3.$$

Чтобы объяснить строение устойчивых двухъядерных соединений, являющихся неэлектролитами в нитробензоле, принимают что OR- и MX-группы присоединяются по одной из двойных связей к каждому диолефиновому лиганду, тогда как другая двойная связь остается координированной металлом (рис. 57) [55, 56].

В то время как алкоксиплатиновые комплексы очень устойчивы к действию концентрированной соляной кислоты, их палладиевые аналоги быстро реагируют с HCl с образованием дигалогенидов.

Устойчивый катионный комплекс циклооктадиен-1,5-палладия $[C_8H_{12}PdC_5H_5]FeBr_4$ получается в результате обмена циклопентадиенильной группы в $[C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ или $C_5H_5Fe(CO)_2Br$ на $C_8H_{12}PdBr_2$ [490].

$C_8H_{12}PdCl_2$ дает с $LiCH_3$ при низких температурах очень неустойчивый $C_8H_{12}Pd(CH_3)_2$ [51]. Однако диалкил- и диарилциклооктан-1,5-овые комплексы платины представляют собой совершенно устойчивые желтые диамагнитные твердые вещества,

Рис. 57.

образующиеся с высоким выходом при действии реактива Гриньяра на $C_8H_{12}PtI_2$ [293].

$$C_8H_{12}PtI_2 + 2RMgI \longrightarrow C_8H_{12}PtR_2 + 2MgI_2$$
$$(R = CH_3,\ C_2H_5,\ C_6H_5,\ o\text{-}CH_3C_6H_4,\ 1\text{-}C_{10}H_7).$$

Их термическая устойчивость быстро увеличивается в следующем порядке: этил < фенил < метил < *о*-толил < 1-нафтил. $C_8H_{12}Pt(C_2H_5)_2$ разлагается при температуре несколько выше комнатной, тогда как $C_8H_{12}Pt(1\text{-}C_{10}H_7)_2$ устойчив вплоть до ~215°. При взаимодействии с метилиодидом $C_8H_{12}Pt(o\text{-}CH_3C_6H_4)_2$ превращается в моноарилпроизводное $C_8H_{12}Pt(o\text{-}CH_3C_6H_4)I$. ИК-спектры диалкил- и диарилкомплексов совершенно аналогичны спектрам дигалогеноциклооктадиен-1,5-платины.

Так же как и норборнадиен, C_8H_{12} взаимодействует с галогенидами рутения (III) в растворе этилового спирта, образуя очень устойчивые диамагнитные соединения формулы $C_8H_{12}RuX_2$ (X=Cl, Br, I). Так как эти соединения нерастворимы во всех растворителях, предполагают, что они имеют полимерную структуру с гексакоординационным атомом металла (см. рис. 37). Присутствие мостиков хлора подтверждено изучением характерной реакции с *п*-толуидином:

$$[C_8H_{12}RuCl_2]_n + 2n\ п\text{-тол} \longrightarrow n\ [C_8H_{12}Ru(п\text{-тол})_2Cl_2].$$

$[Os_2Cl_3(PR'R''_2)_6]Cl$ ($R'=C_2H_5$, $R''=C_6H_5$) и C_8H_{12} дают кристаллический комплекс циклооктадиен-1,5-осмия $C_8H_{12}OsCl_2(PR'R''_2)_2$ цвета хаки [54].

Самыми первыми из карбонилциклооктадиен-1, 5-овых комплексов металлов были описаны соединения металлов VI группы. В 1959 г. комплексы $C_8H_{12}M(CO)_4$ (M=Cr, Mo, W) были независимо получены несколькими группами ученых [27, 139, 315] из чистых гексакарбонилов, взаимодействующих с C_8H_{12} в инертном растворителе при 100—120°. Выделенные желтые диамагнитные твердые соединения совершенно устойчивы на воздухе, возгоняются в вакууме и легко растворимы в органических растворителях. Их термическая устойчивость возрастает с увеличением атомного веса металла [139]. Реакции внутрисферного замещения $C_8H_{12}W(CO)_4$ с гексаметилбензолом [315] или циклогептатриеном [316] ведут к образованию $C_6(CH_3)_6W(CO)_3$ и $C_7H_8W(CO)_3$, т. е. к замещению диолефина. ЯМР-спектры $C_8H_{12}Mo(CO)_4$ в четыреххлористом углероде содержат два сигнала с отношением интенсивностей 4 : 8 и, следовательно, согласуются со структурой лиганда C_8H_{12} типа «ванна» [27]. Найдено, что дипольный момент этого соединения в циклогексане равен 4,9 D [139].

По сравнению с $C_8H_{12}M(CO)_4$ (M=Cr, Mo, W) комплекс $C_8H_{12}Fe(CO)_3$ весьма неустойчив. Он образуется из карбонилов железа и C_8H_{12} под давлением [195] или при атмосферном давлении в растворителях с высокой температурой кипения [195, 286]. Облучение ультрафиолетовым светом повышает выход. В некоторых условиях никаких комплексов не образуется, но диолефин количественно изомеризуется с образованием циклооктадиена-1, 3 [13]. Следовательно, нужно ожидать, что комплекс $C_8H_{12}Fe(CO)_3$ содержит в качестве олефинового лиганда не 1, 5-, а 1, 3-изомер [279]. Диамагнитный $C_8H_{12}Fe(CO)_3$, затвердевающий при температуре ниже комнатной с образованием желтых кристаллов, очень подвержен окислению и медленно разлагается даже в отсутствие воздуха. Его дипольный момент в бензольном растворе составляет ~3,1 D [195].

C_8H_{12} также может заменить две молекулы окиси углерода в $C_5H_5Co(CO)_2$ с образованием оранжевого кристаллического соединения $C_5H_5CoC_8H_{12}$ [292, 338, 339, 342]. Это соединение также получается при каталитическом гидрировании $C_5H_5CoC_8H_8$ [338, 342] или $C_5H_5CoC_8H_{10}$ [339, 342] в присутствии никеля Ренея. Действие брома или иода на $C_5H_5CoC_8H_{12}$ ведет к быстрому разрушению, тогда как дифенилацетилен или окись углерода образуют $C_5H_5CoC_4(C_6H_5)_4$ и $C_5H_5Co(CO)_2$ соответственно [339]. Так как ЯМР-спектры в сероуглероде содержат четыре сигнала при τ=5,5; 6,63; 7,68 и 8,38 с соотношением интенсивностей $5(H_1):4(H_2):4(H_3):4(H_4)$, можно предположить справедливость структуры, показанной на рис. 58. В УФ-спектре в этиловом спирте наблюдается максимум при 361 *ммк*, тогда как перегибы появляются при 235, 267 и 420 *ммк*.

Фотохимическая реакция $C_5H_5Mn(CO)_3$ и C_8H_{12} приводит к образованию двухъядерного комплекса $C_8H_{12}[C_5H_5Mn(CO)_2]_2$, содержащего в качестве мостика C_8H_{12} [142, 239]. Желтые устойчивые на воздухе кристаллы комплекса не возгоняются в вакууме и слегка растворимы в органических растворителях. Две интенсивные полосы поглощения в ИК-спектре, соответствующие дикарбонильной группе, появляются при 1961 *см*$^{-1}$ и 1894 *см*$^{-1}$.

Циклооктадиен-1, 5-овые комплексы металлов, не содержащие других дополнительных лигандов, например галогенов

Рис. 58.

или окиси углерода, известны для следующих элементов: никеля, железа, рутения. Первое из соединений этого типа $Ni(C_8H_{12})_2$ можно получить: а) при действии алкильных производных металла, особенно алюминийалкилов, на ацетилацетонат никеля в присутствии C_8H_{12} [429] или б) при замещении циклододекатриена-1, 5, 9 в $NiC_{12}H_{18}$ или аллильных групп в $Ni(C_3H_5)_2$ под действием избытка C_8H_{12} [428, 429]. В каждой из этих реакций комплекс никеля с 16 электронами превращается в комплекс с 18 электронами у центрального атома. $Ni(C_8H_{12})_2$ представляет собой желтое возгоняющееся вещество, которое реагирует в растворе с водородом с образованием металлического никеля и циклооктана. Тетракарбонилникель образуется при взаимодействии с окисью углерода. Малая прочность связи олефиновых лигандов обеспечивает заметные каталитические свойства $Ni(C_8H_{12})_2$; он катализирует, например, тримеризацию бутадиена с образованием различных изомерных циклододекатриенов [431]. Предложены две структуры $Ni(C_8H_{12})_2$ с планарной

(рис. 59, I) и тетраэдрической (рис. 59, II) координацией атома никеля. Дальнейшие рентгенографические исследования, возможно, позволят ответить на этот вопрос [429].

бис-(Трифенилфосфин) циклооктадиен-1, 5-никель и ацетилацетонатоциклооктадиен-1, 5-никель можно получить аналогичным методом при действии алкильных производных металлов

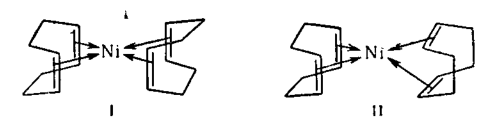


Рис. 59.

на соединения никеля в присутствии подходящего донора [432, 435]. Комплексы циклооктадиен-1, 5-хинонникеля, уже рассмотренные в разделе IV. 7, относятся к тому же классу комплексов. Красно-оранжевый $C_8H_{12}FeC_8H_{10}$ и желтый $C_8H_{12}RuC_8H_{10}$ получают по методу Гриньяра, исходя из системы $FeCl_3$ или $RuCl_3$ — *изо*-C_3H_7MgBr — 1, 3, 5-C_8H_{10} + 1, 5-C_8H_{12} — диэтиловый

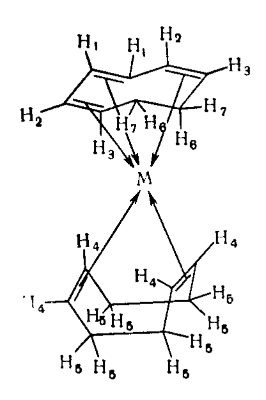


Рис. 60.

эфир [148, 151]. Выход соответствующего комплекса осмия настолько мал, что комплекс невозможно выделить. Однако его существование было подтверждено сравнением его инфракрасных спектров со спектрами $C_8H_{12}FeC_8H_{10}$ и $C_8H_{12}RuC_8H_{10}$. Как и следовало ожидать, $C_8H_{12}RuC_8H_{10}$ более устойчив, чем $C_8H_{12}FeC_8H_{10}$. При осторожном окислении атмосферным кислородом в продуктах разложения обоих комплексов могут быть обнаружены равные количества циклооктадиенов-1, 5 и циклооктатриенов-1, 3, 5.

ЯМР-спектры этих соединений содержат семь групп резонансных сигналов с соотношением интенсивностей $2(H_1):2(H_2):2(H_3):4(H_4)$ $8(H_5):2(H_6):2(H_7)$ и, следовательно, согласуются со структурой, представленной на рис. 60 [151].

13. Циклооктатетраеновые комплексы металлов

Циклооктатетраен C_8H_8 формально представляет собой сопряженную, но не ароматическую циклическую систему. Энергия резонанса мала (~2—5 *ккал/моль*), и чередующиеся расстояния углерод—углерод 1,334 и 1,462 Å соответствуют обычным двойным и одинарным связям [388]. Исследования дифракции электронов и детальная оценка ЯМР-спектров подтверждают, что молекула имеет конформацию ванны, а не первоначально ожидавшуюся конформацию короны. Однако исследования ИК- и УФ-спектров не исключают полностью возможности взаимного превращения между этими конформациями; возможно также образование конформации кресла [187].

Изучение химических свойств циклооктатетраена и его комплексообразующей способности было невозможно до того, как реакция Реппе была проведена на большом количестве имеющихся в наличии олефинов. В первой публикации, касающейся синтезов C_8H_8 из ацетилена, было установлено, что он образует кристаллические аддукты с нитратом серебра и со смесью растворов хлоридов меди(I) и аммония [362]. Эти аддукты впоследствии были очень детально изучены и были выделены три комплекса с нитратом серебра $C_8H_8 \cdot AgNO_3$, $2C_8H_8 \cdot AgNO_3$ и $2C_8H_8 \cdot 3AgNO_3$ [74]. Эти комплексы имеют окраску от светло-желтой до бледно-зеленой; а при их нагревании или добавлении водных растворов NaCl образуется очень чистый циклооктатетраен. Строение аддукта 1 : 1 было исследовано рентгеноструктурным методом [320, 321]. Например, в свободном состоянии циклооктатетраен имеет конформацию ванны с симметрией D_{2d}; длины связей C=C и C—C составляют в среднем 1,37 и 1,46 Å. Ион серебра координирует две несмежные двойные связи тетраена, но он располагается на различном расстоянии от каждой из них. Эти $[AgC_8H_8]^+$-ионы связаны слабыми связями в бесконечную цепь вдоль оси *c* кристалла (рис. 61). Ближайшими соседями каждого атома металла являются два атома кислорода нитрат-иона, и, учитывая величины расстояний Ag—O, следует предполагать, что между серебром и кислородом осуществляются ковалентные связи. Элементарная ячейка содержит четыре молекулы $[Ag(C_8H_8)]NO_3$, она относится к моноклинной системе (группа симметрии $P2_1/a$) и имеет следующие параметры решетки: $a = 16,84$; $b = 8,94$; $c = 5,85$ Å и $\beta = 91°7'$.

Детальное обсуждение инфракрасных спектров $[AgC_8H_8]NO_3$ приводит к выводу о справедливости структуры, приведенной на рис. 61. В спектре не наблюдается полос, соответствующих свободным двойным связям, т. е. π-электроны связей C_1—C_2 и C_5—C_6 почти наверняка взаимодействуют с атомом металла соседней цепи, так что вся система π-электронов C_8H_8 участвует в образовании связи. Число наблюдаемых частот находится в полном соответствии с этим постулатом. Сравнение частот деформационных колебаний С—Н и С—С также подтверждает

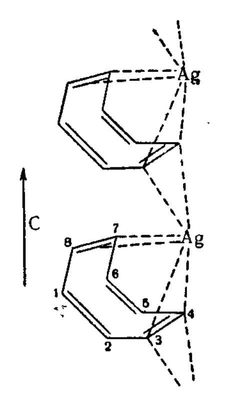


Рис. 61.

сходство конфигураций свободного и координированного циклооктатетраена в $[AgC_8H_8]NO_3$; в C_8H_8 эти частоты лежат при 942, 797, 728, 667, 626 и 366 *см*$^{-1}$, а в $[AgC_8H_8]NO_3$ — при 940, 796, 726, 687, 628 и 368 *см*$^{-1}$. УФ-спектры обоих соединений содержат полосы поглощения при 280 *ммк*. Отсутствие выраженных полос переноса заряда показывает, что связь металл—олефин может проявлять сильно полярный характер. ЯМР-спектры $[AgC_8H_8]NO_3$ дают только один сигнал при $\tau=4{,}3$ (в бензонитриле) и $\tau=3{,}85$ (в диметилсульфоксиде) [184, 187].

Аддукты на основе нитрата серебра известны не только для C_8H_8, но и для замещенных циклооктатетраенов (табл. 15). Эти олефины, образующиеся при сополимеризации соответствующих ацетиленов или при прямом замещении C_8H_8, взаимодействуют с $AgNO_3$ в этиловом спирте. Циклооктатетраены можно регенерировать обработкой водным раствором аммиака [71, 75—77].

Димер циклооктатетраена с т. пл. 38,5°, строение которого показано на рис. 62, также образует с нитратом серебра кристаллический аддукт 1 : 1 [268]. Рентгенографическое исследование этого аддукта [344] показало, что каждый ион серебра координирует две двойные связи, по одной из каждых двух различных молекул олефина (рис. 63). Расстояния между металлом и центрами этих двойных связей составляют 2,32 и 2,55 Å соответственно.

$C_{16}H_{16}\cdot AgNO_3$ образует моноклинные кристаллы пространственной группы $P2_1/c$; элементарная ячейка имеет следующие параметры: $a=10{,}9$, $b=7{,}4$, $c=18{,}1$ Å, $\beta=114°$, она содержит четыре молекулы. Другой изомер $C_{16}H_{16}$ неизвестного строения

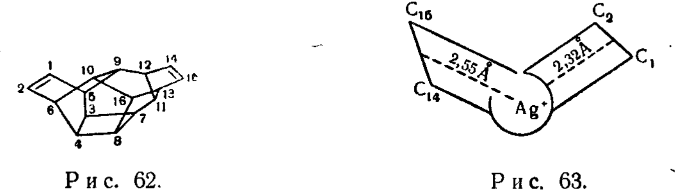


Рис. 62. Рис. 63.

с т. пл. 41,5°, также образующийся при димеризации циклооктатетраена, дает с $AgNO_3$ аддукты 1 : 1 и 1 : 2 [268]. Полагают, что димер циклооктатетраена присутствует также в $C_{16}H_{16}Mo(CO)_4$, получающемся при взаимодействии $Mo(CO)_6$ с мономером C_8H_8 [26, 27]. Олефиногруппа этого бледно-желтого твердого вещества содержит одну свободную двойную

Таблица 15

АДДУКТЫ $AgNO_3$, СОДЕРЖАЩИЕ ЗАМЕЩЕННЫЕ ЦИКЛООКТАТЕТРАЕНЫ

Полиен		Комплекс	Внешний вид	Температура плавления, °С	Литература
Метилциклооктатетраен	C_9H_{10}	$2C_9H_{10}\cdot 3AgNO_3$	Бледно-желтые призмы	123—124,5	71
1,2-Диметилциклооктатетраен	$C_{10}H_{12}$	$C_{10}H_{12}\cdot 2AgNO_3$		142,5—144,5	71
Этилциклооктатетраен	$C_{10}H_{12}$	$C_{10}H_{12}\cdot 2AgNO_3$	Бесцветные кристаллы	124—125,5	71
п-Пропилциклооктатетраен	$C_{11}H_{14}$	$C_{11}H_{14}\cdot 2AgNO_3$	Желтые кристаллы	141 (с разл.)	71
Фенилциклооктатетраен	$C_{14}H_{12}$	$C_{14}H_{12}\cdot AgNO_3$	Желто-зеленые кристаллы	144,5 (с разл.)	75, 76
Бензоилциклооктатетраен	$C_{15}H_{12}O$	$C_{15}H_{12}\cdot AgNO_3$	Бледно-желтые иглы	121—122 (с разл.)	77

связь, так как при каталитическом гидрировании она может присоединить одну молекулу водорода. Однако провести более детальное исследование строения $C_{16}H_{16}$-группы не удалось, поскольку ЯМР-спектры этого соединения очень сложны. Положение частот валентных колебаний CO в ИК-спектрах в существенной степени соответствуют ИК-спектрам других $Mo(CO)_4$-комплексов, например производных, содержащих группы C_8H_{12} или нор-C_7H_8.

Аддукты галогенидов меди(I) с циклооктатетраеном, которые только упоминались в оригинальной статье Реппе [362], в последнее время были выделены в чистом виде [217, 372]. CuBr образует аддукт 1 : 1, а CuCl — аддукт 1 : 1 и аддукт 1 : 2. Рентгеноструктурные исследования показали, что $C_8H_8 \cdot CuCl$ образует орторомбические кристаллы, относящиеся к пространственной группе *Pbca* и содержащие 8 молекул в составе элементарной ячейки с параметрами $a = 6{,}858$; $b = 12{,}107$ и $c = 18{,}040$ Å [452]. Атомы меди и хлора образуют длинную цепочку с углами Cl—Cu—Cl, равными 106°. Только одна двойная связь тетраена конформации ванна тесно связана с каждым атомом меди; атомы углерода этой двойной связи находятся в той же плоскости, что и Cu и соседние атомы хлора цепи. Так, в соединении [нор-$C_7H_8CuCl]_4$ осуществляется искаженное тригональное окружение атома металла. Расстояния между атомами углерода координированной двойной связи и медью составляют 2,073 и 2,097 Å. Возможно еще и дополнительное слабое взаимодействие между металлом и двойной связью, не являющейся соседней по отношению к близко расположенной связи C=C; эти длины связи Cu—C равны 2,755 и 2,715 Å соответственно. В строении соединений $C_8H_8 \cdot CuCl$ и $C_8H_8 \cdot AgNO_3$ наблюдается существенная аналогия, так как в последнем соединении ионы серебра и NO_3^- образуют длинные цепи в кристалле и снова только одна двойная связь циклооктатетраена прочно связана с металлом.

Оранжево-желтый $C_8H_8PtCl_2$ образуется из $K_2[PtCl_4]$ и C_8H_8; он нерастворим в воде и органических растворителях [261]. Аналогичный оранжево-красный $C_8H_8PtI_2$ более растворим и определенно мономерен в бромоформе. Пиридин вытесняет C_8H_8 из этого иод-комплекса с образованием $(C_5H_5N)_2PtI_2$. Так как дипольный момент $C_8H_8PtI_2$ составляет ~ 7 D, то можно предположить, что тетраен присутствует в конформации ванны [261]. Спектроскопические исследования показали, что это справедливо также для оранжевого $C_8H_8PdCl_2$, получаемого из $(C_6H_5CN)_2PdCl_2$ и циклооктатетраена [187]. В ИК-спектрах обоих комплексов отсутствуют частоты, отнесенные к свободным двойным связям, что указывает на частичную делокализацию π-электронов. В соответствии с этим ЯМР-спектры в таких растворителях, как диметилформамид и бензонитрил, содержат единственный резкий резонансный сигнал. УФ-спектры $C_8H_8PtI_2$ содержат максимумы поглощения при 303, 311 и 405 *ммк*, а спектры $C_8H_8PdCl_2$ — максимумы при 350 и 430 *ммк*. Связи между металлом и циклом могут быть по своему характеру более ковалентными, чем в $[AgC_8H_8]NO_3$ [187].

В отличие от нор-$C_7H_8PtI_2$ и $C_8H_{12}PtI_2$ комплекс $C_8H_8PtI_2$ взаимодействует с реактивом Гриньяра с образованием одно- или двухъядерного алкил- или арилциклооктатетраенплатины [110, 293].

$$C_8H_8PtI_2 + 2RMgI \longrightarrow C_8H_8PtR_2 + 2MgI_2$$
$$(R = CH_3,\ n\text{-}CH_3C_6H_4,\ o\text{-}CH_3C_6H_4,\ 1\text{-}C_{10}H_7),$$
$$2C_8H_8PtI_2 + 2RMgI \longrightarrow C_8H_8Pt_2R_4 + 4MgI_2 + C_8H_8$$
$$(R = CH_3,\ C_6H_5).$$

Бесцветные или желтые кристаллические вещества термически очень устойчивы и легко растворимы в хлорзамещенных углеводородах и в бензоле. Их быстропротекающая реакция с водородом или бромом сопровождается далеко идущим разложением. Замещенные фосфины или амины замещают олефин с образованием комплексов типа L_2PtR_2.

Предварительное изучение строения $C_8H_8Pt_2(CH_3)_4$ позволяет отнести его кристаллы к моноклинной системе. Элементарная ячейка с параметрами $a = 10{,}95$, $b = 11{,}19$, $c = 10{,}78$ Å и $\beta = 111{,}2°$ содержит четыре молекулы. Наиболее короткое расстояние Pt—Pt составляет 4,03 Å, поэтому возможно присутствие мостикообразующего восьмичленного цикла конформации ванна. В ИК-спектре $C_8H_8Pt_2(CH_3)_4$ и $C_8H_8Pt_2(C_6H_5)_4$ отсутствуют полосы поглощения при ~ 1600 *см*$^{-1}$. Однако в ИК-спектре каждого из одноядерных комплексов присутствует слабая полоса при ~ 1635 *см*$^{-1}$, которую можно отнести за счет валентных колебаний некоординированных двойных связей. Все алкил- и арилпроизводные циклооктатетраенплатины содержат интенсивную полосу в ИК-спектрах при 1352 *см*$^{-1}$; эта полоса также присутствует в спектрах других комплексов C_8H_8-Pt (например, в $C_8H_8PtI_2$ при 1351 *см*$^{-1}$). ЯМР-спектры $C_8H_8Pt_2(CH_3)_4$ и $C_8H_8Pt_2(C_6H_5)_4$ содержат только два резонансных сигнала: один из сигналов обусловлен циклооктатетраеновым циклом, второй — протонами метильной или фенильной групп. Обработка $C_8H_8PtI_2$ с помощью C_5H_5MgI приводит к образованию красного и желтого соединений эмпирической формулы $C_8H_8Pt(C_5H_5)_2$ и $C_8H_8Pt_2(C_5H_5)_4$ соответственно, но их точное строение еще изучается [293].

Родий(I) дает оранжевый двухъядерный циклооктатетраеновый комплекс $(C_8H_8RhCl)_2$, термически устойчивый вплоть

до 145°. Он образуется при взаимодействии C_8H_8 и $RhCl_3$ в этиловом спирте [5], его также можно выделить в виде неочищенного маслообразного продукта из $[Rh(CO)_2Cl]_2$ [58]. Так как ЯМР-спектры этого комплекса в сероуглероде дают два резонансных сигнала равной интенсивности при $\tau=4{,}3$ и 5,8 [28], можно заключить, что тетраеновая группа сохраняет конформацию ванны и что две несопряженные двойные связи координированы металлом. В последнее время опубликовано сообщение [437] о получении циклооктатетраенилиридиевого комплекса $[C_8H_8Ir]SnCl_3$, образующегося при восстановлении $IrCl_3$ хлоридом олова(II) в присутствии C_8H_8. Сообщалось также о существовании соединения $C_8H_8RuCl_2$, для которого в связи с тем, что оно нерастворимо в органических растворителях, принята полимерная структура, аналогичная структуре нор-$C_7H_8RuCl_2$ и $C_8H_{12}RuCl_2$ [27].

Из C_8H_8-содержащих комплексов металлов наиболее интересны, несомненно, циклооктатетраеновые комплексы карбонилов железа, о которых сообщили в 1959 г. три различные группы исследователей [314, 337, 360]. Предполагалось, что взаимодействие C_8H_8 с $Fe(CO)_5$ приведет только к образованию двухъядерного комплекса состава $C_8H_8Fe_2(CO)_6$ на основе олефина конформации ванна; это также следовало ожидать на основе теоретических предпосылок [43]. Это соединение действительно образуется, хотя и с небольшим выходом, при использовании смеси с молярным соотношением $Fe(CO)_5:C_8H_8=2:1$; но основным продуктом неожиданно оказался одноядерный $C_8H_8Fe(CO)_3$. Двухъядерный комплекс $C_8H_8Fe_2(CO)_6$ можно получить в бóльших количествах, если использовать избыток пентакарбонила железа или облучать смесь $C_8H_8Fe(CO)_3$ и $Fe(CO)_5$. Найдено, что при взаимодействии C_8H_8 с $Fe(CO)_5$ особенно результативным является УФ-облучение смеси взаимодействующих реагентов. Следовательно, многоядерные карбонилы железа, а также фрагменты $Fe(CO)_x$ (возможно, типа $Fe(CO)_3$ или $Fe(CO)_4$), по-видимому, играют важную роль как промежуточные продукты. Во всяком случае, комплекс $C_8H_8Fe_2(CO)_7$, описанный Мануелем и Стоуном [314, 317], можно рассматривать как продукт прямого замещения $Fe_2(CO)_9$, образующегося при облучении.

Из карбонилпроизводных циклооктатетраена наибольшее внимание, особенно с теоретической точки зрения, было уделено $C_8H_8Fe(CO)_3$. Этот комплекс представляет собой красное, возгоняющееся твердое вещество, легко растворимое в органических растворителях, плавящееся без разложения при 93—94° и термически устойчивое вплоть до ~160°. Соединение устойчиво при стоянии на воздухе и совершенно устойчиво к действию

окислителей. Например, 80% исходного $C_8H_8Fe(CO)_3$ можно выделить после 20-часового УФ-облучения в кислороде [317]. Концентрированные растворы кислот, например серной, хлорной, тетрафторборной или ледяной уксусной кислоты, не вызывают разложения. В действительности C_8H_8-группа присоединяет протон с образованием солей катиона $[C_8H_9Fe(CO)_3]^+$ [96—98, 369]. Наиболее устойчивая из этих солей — желтый кристаллический тетрафторборат — растворима в воде, ацетоне и метаноле, но почти нерастворима в эфире и неполярных растворителях. Катион $[C_8H_9Fe(CO)_3]^+$ можно осадить в виде тетрафенилбората, рейнеката или гексахлороплатината из водных растворов, устойчивых при комнатной температуре. Гидролиз с

Рис. 64.

обратным выделением $C_8H_8Fe(CO)_3$ протекает только при нагревании. Желтый $[C_8H_9Fe(CO)_3]ClO_4$ необычайно взрывчат в сухом состоянии. Его ИК-спектры содержат две частоты валентных колебаний CO при 2132 и 2079 $см^{-1}$. $[C_8H_9Fe(CO)_3]BF_4$ поглощает при 2128 и 2066 $см^{-1}$. Такое смещение в область более высоких по сравнению с $C_8H_8Fe(CO)_3$ волновых чисел вызвано наличием положительного заряда на кольце. ЯМР-спектры растворов $[C_8H_9Fe(CO)_3]^+$ в серной кислоте или жидкой двуокиси серы содержат четыре сигнала протона с отношением интенсивностей $1(H_4):4(H_{2,3,5,6}):2(H_{1,7}):2(H_8)$. Обозначения соответствуют рис. 64. Таким образом, C_8H_9-группа представляет собой бицикло[5, 1, 0]октадиений-ион [97, 98], а не, как ошибочно полагали [369], циклооктатриений-ион. Сравнение спектров $[C_8H_9Fe(CO)_3]^+$ и $[C_8H_8DFe(CO)_3]^+$ показывает, что протон, присоединяющийся к восьмичленному циклу, занимает положение метиленового атома водорода H_8. Дальнейшее взаимодействие $[C_8H_9Fe(CO)_3BF_4$ и $NaBH_4$ в тетрагидрофуране ведет к образованию трикарбонилбицикло[5, 1, 0]октадиен-2, 4-железа [97, 98].

Чтобы объяснить процесс связывания иона $[C_8H_9]^+$ атомом железа, предположили, что незанятая несвязывающая орбиталь, возникающая в результате протонирования, может быть использована для обратного взаимодействия, например для

переноса электронов от металла к циклу. Присутствие таких низколежащих незанятых орбиталей в общем стабилизирует связи металл — лиганд, как в случае катионов, например $[C_6H_7Fe(CO)_3]^+$ или $[C_7H_9Fe(CO)_3]^+$, так и различных циклопентадиенон- и хинонсодержащих комплексов.

Однако в концентрированных кислотах такие реагенты, как перманганат калия, перекись водорода и надбензойная кислота, вызывают быстрое разложение $C_8H_8Fe(CO)_3$. При обработке бромом в CH_2Cl_2 или CCl_4 наблюдается медленное выделение окиси углерода, но не происходит ожидаемого присоединения галогена по двойным связям циклической системы [317, 337]. Так как металл в $C_8H_8Fe(CO)_3$ может принять только 10 электронов для заполнения ячеек, т. е. 6 электронов от 3 CO-групп и 4 электрона от молекулы тетраена, формально в комплексе должны сохраниться еще две неиспользованные двойные связи. Однако это не удается доказать посредством гидрирования даже в присутствии в качестве катализаторов платины или палладия [317, 360]. Однако некоторые другие циклооктатетраеновые комплексы металлов ведут себя иначе, например $C_8H_8PdI_2$ легко присоединяет две молекулы водорода в тех же условиях [317].

Противоречия между химическими и физическими доказательствами строения $C_8H_8Fe(CO)_3$ сначала не удавалось примирить на каких-то приемлемых основаниях. ИК-спектры не подтверждали присутствия каких-либо координационно несвязанных двойных связей, а наличие единственного резонансного сигнала в ЯМР-спектре, наблюдаемого во многих органических растворителях, например ацетоне, ацетонитриле, бензоле, хлороформе, четыреххлористом углероде, сероуглероде, циклогексане и пиридине, подтверждало эквивалентность всех восьми протонов.

В результате были предложены различные структуры, в которых допускали либо плоское [79, 314, 317, 346, 360], либо изогнутое в конформации ванны восьмичленное кольцо, содержащее систему полностью делокализованных π-электронов [187, 337, 375]. Однако ни одно из этих предположений (авторы которых подразделялись Липскомбом [104] на «тех, кто получал соединения, тех, кто не мог ждать наших многообещающих результатов рентгенографических исследований, и тех, кто не опубликовал своих предположений») не согласуется с результатами рентгенографического исследования [103, 104]. Как показано на рис. 65, циклооктатетраен в $C_8H_8Fe(CO)_3$ имеет конфигурацию, которая до сих пор была не известна и не рассматривалась. Группа $Fe(CO)_3$ связана только с одной половиной кольца, так что тип связывания полностью аналогичен тому, который осуществляется в $C_4H_6Fe(CO)_3$. Шесть из восьми атомов

углерода ($C_{1, 4, 5, 6, 7, 8}$) лежат приблизительно в одной плоскости; эта плоскость образует угол в 41° с фрагментом бутадиена (C_{1-4}). Длины связей C—C и Fe—C составляют: $C_1—C_2 = C_2—C_3 = C_3—C_4 = 1{,}42$ Å; $C_4—C_5 = C_1—C_8 = 1{,}45$ Å; $C_5—C_6 = C_7—C_8 = 1{,}34$ Å; $C_6—C_7 = 1{,}49$ Å; $Fe—C_1 = Fe—C_4 = 2{,}18$ Å; $Fe—C_2 = Fe—C_3 = 2{,}05$ Å. Следовательно, атом железа находится на различных расстояниях от атомов углерода фрагмента бутадиена. Интересно, что углы в шести из восьми случаев составляют ~135°, как и требуется в правильном плоском восьмичленном цикле. Это наряду с совершенно плоским строением двух фрагментов цикла подтверждает, что приведенные условия благоприятны для взаимодействия π-электронов кольца в

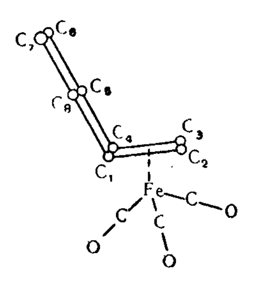


Рис. 65.

комплексе. Это также подтверждено расчетом интегралов перекрывания S_{ij} между $2p_z$-орбиталями отдельных атомов углерода (для C_1C_2 и C_3C_4 $S_{ij}=0{,}16$; для C_2C_3 $S_{ij}=0{,}33$; для C_1C_8 и C_4C_5 $S_{ij}=0{,}25$; для C_5C_6 и C_7C_8 $S_{ij}=0{,}30$; для C_6C_7 $S_{ij}=0{,}31$). Значительное перекрывание между C_1 и C_8 и между C_4 и C_5 подтверждает наличие взаимодействия между «бутадиеновым» фрагментом и остальной частью восьмичленного цикла. Такое взаимодействие, названное Липскомбом [104] «динамическим эффектом, равнозначным смещению атомов углерода цикла относительно $Fe(CO)_3$-групп», может объяснить спектры $C_8H_8Fe(CO)_3$, которые трудно интерпретировать, исходя из установленной симметрии кристалла. Обычное предположение, что симметрия кристалла изменяется, если силы кристаллической решетки в растворе перестают действовать, оказывается неверным, как было показано сравнением результатов исследования ИК-спектров в твердом состоянии и в растворе [104]. Постоянный обмен протонами также маловероятен, так как нет причин, в силу которых он происходил бы в $C_8H_8Fe(CO)_3$, но не имел бы места в $C_8H_8Fe_2(CO)_6$. В последнем соединении каждый остаток $Fe(CO)_3$ также координирует один «бутадиеновый»

фрагмент, но ЯМР-спектр содержит *два* резонансных сигнала. Скорость такого постулированного динамического влияния в $C_8H_8Fe(CO)_3$ (которое до некоторой степени напоминает явления, наблюдаемые в соединениях с «флуктуирующей структурой» [108а]), во всяком случае, должна быть очень большой, так как даже при —60° в ЯМР-спектре наблюдается только один интенсивный сигнал [97].

Трикарбонилциклооктатетраенжелезо образует кристаллы, относящиеся к группе симметрии *Pnam*, и в составе элементарной ячейки содержится 4 молекулы; постоянные решетки имеют следующие значения: $a=6{,}54$, $b=13{,}46$ и $c=11{,}50$ Å [103, 104].

Рассматривались и некоторые другие реакции $C_8H_8Fe(CO)_3$. Ацилирование координированных восьмичленных циклов до сих пор не протекало успешно, хотя ИК-спектры смеси продуктов реакции, очень не стойких на воздухе, содержат полосы поглощения как радикала $Fe(CO)_3$, так и кетонных CO-групп [317]. Попытки заместить циклооктатетраен на мезитилен, гексаметилбензол или тиофен не удались [317], но с дифенилацетиленом в кипящем ксилоле или при 190° в отсутствие растворителя протекает реакция внутрисферного замещения [336]. В ксилоле образуется $[C_2(C_6H_5)]_2Fe_2(CO)_6$ (см. раздел IV. 5), а при более высоких температурах — $C_4(C_6H_5)_4Fe(CO)_3$. Взаимодействие $C_8H_8Fe(CO)_3$ с веществами, содержащими в качестве донора элементы V группы, протекает различным образом. Амины вызывают быстрое разложение, трифенилфосфин образует $[P(C_6H_5)_3]_2Fe(CO)_3$, а трифениларсин и трифенилстибин замещают одну CO-группу. В ИК-спектрах комплексов $C_8H_8Fe(CO)_2M(C_6H_5)_3$ ($M=As$, Sb) в области 1900—2050 $см^{-1}$ неожиданно наблюдаются три полосы, соответствующие валентным колебаниям CO; наличие двух интенсивных сигналов протонного резонанса в ЯМР-спектре каждого из соединений ясно показывает, что в этих соединениях наряду с фенильной группой присутствует C_8H_8-группа [317].

Недавно сообщалось о получении аддукта Дильса — Альдера из $C_8H_8Fe(CO)_3$ и тетрацианэтилена [97, 98], причем было доказано присутствие свободного диенового фрагмента в восьмичленном цикле. Образующийся трикарбонил-9, 9, 10, 10-тетрацианбицикло[4, 2, 2]декатриен-2, 4, 7-железо образует бледно-желтые, диамагнитные кристаллы, которые разлагаются при ~150° и нерастворимы в органических растворителях.

Двухъядерный комплекс, образующийся при взаимодействии $Fe(CO)_5$ с циклооктатетраеном $C_8H_8Fe_2(CO)_6$, представляет собой желтое кристаллическое вещество, устойчивое на воздухе вплоть до 190°. Он лишь слабо растворим в большинстве органических растворителей и в отличие от $C_8H_8Fe(CO)_3$ разлагается концентрированными кислотами, например хлорной или серной. При обсуждении строения $C_8H_8Fe_2(CO)_6$ были рассмотрены две возможные для тетраена конформации: совершенно плоское кольцо [79, 317] или конформация ванны с двумя параллельными двойными связями, каждая из которых координирована $Fe(CO)_3$-группой [317, 337]. Хотя рентгенографические исследования не подтвердили ни одного из этих предположений, они показали, что циклооктатетраен имеет так называемую конформацию кресла (рис. 66) [102, 104]. Каждая $Fe(CO)_3$-группа связана с одной плоской (или приблизительно плоской) C_4H_4-системой, в которой интегралы перекрывания S_{ij} π—π-орбиталей для C_2C_3 и C_6C_7 равны ~0,34 и для C_1C_2, C_3C_4, C_5H_6 и C_7C_8

Рис. 66.

равны ~0,16. Длины связей $C_2—C_3=C_6—C_7=1{,}39$ Å, $C_1—C_2=C_3—C_4=C_5—C_6=C_7—C_8=1{,}44$ Å и $C_4—C_5=C_1—C_8=1{,}49$ Å. Последнее расстояние очень близко совпадает с найденным для единственной связи между sp^2-гибридизованными атомами углерода, так что взаимодействие двух половин кольца должно быть очень малым. Расчеты S_{ij} подтверждают это (S_{ij} для C_4H_5 и C_1C_8 равен ~0,04).

Длина связи Fe—C составляет 2,15—2,06 Å, т. е. примерно совпадает с длиной связи Fe—C в $C_8H_8Fe(CO)_3$ (2,18 и 2,05 Å). Эти данные и значения длин связей C—C показывают, что фрагмент $(C_4H_4)Fe(CO)_3$ и в $C_8H_8Fe(CO)_3$ и в $C_8H_8Fe_2(CO)_6$ обладает практически той же самой симметрией. Это также подтверждается отличным совпадением интегралов перекрывания между $2p_z$-орбиталями «бутадиеновых» углеродов. Степень перекрывания C_2C_3 и C_6C_7 ($S_{ij}=0{,}33$ и 0,34 соответственно) особенно поразительна и главным образом обусловлена плоским строением «бутадиеновых» систем. Найдено, что расстояние Fe—CO в $C_8H_8Fe(CO)_3$ составляет ~1,79 Å, а в $C_8H_8Fe_2(CO)_6$ ~1,77 Å. Следовательно, они на 0,02 Å короче, чем вычисленное значение одинарной связи Fe—C, что подтверждает наличие обратного взаимодействия между металлом и окисью углерода. $C_8H_8Fe_2(CO)_6$ образует моноклинные кристаллы с постоянными

решетки: $a=12,53$, $b=13,38$, $c=8,69$ Å, $\beta=111°$; а элементарная ячейка содержит четыре молекулы [102, 104].

Строение $C_8H_8Fe_2(CO)_6$, показанное на рис. 66, также объясняет сходство ИК-спектров этого соединения и $C_4H_6Fe(CO)_3$ и других бутадиеновых комплексов. Это сходство касается не только положения и интенсивности полос поглощения СО-групп, но также распространяется на СН-валентные и СН-маятниковые частоты. Как уже говорилось, ЯМР-спектры $C_8H_8Fe_2(CO)_6$ содержат два сигнала протонов равной интенсивности, например в $CDCl_3$ при $\tau=4,4$ и $\tau=6,9$ [187], причем сигналы, лежащие в слабом поле, отнесены за счет протонов, присоединенных к атомам углерода $C_{2,3,6,7}$. Различие в величинах химических сдвигов, по-видимому, можно объяснить неравенством расстояний от различных протонов до металла. Раствор $C_8H_8Fe_2(CO)_6$ в $CHCl_3$ в УФ-спектре дает максимумы при 259 и 363 *ммк*. Смещение в направлении более коротких волн по сравнению с $C_8H_8Fe(CO)_3$ (303 и 430 *ммк*) согласуется с низкой подвижностью π-электронов в циклооктатетраене, присутствующем в двухъядерном комплексе, имеющем конформацию кресла [187].

Вскоре после получения трикарбонилциклооктатетраенжелеза началось интенсивное изучение природы связи металл—восьмичленный цикл [43, 79]. Однако рентгеноструктурные исследования не подтвердили рассмотренные конфигурации C_8H_8. Результаты рентгеноструктурного анализа и диамагнетизм обоих соединений позволяют прийти к заключению, что либо металл является октаэдрическим гексакоординационным, либо он проявляет координационное число семь. В первом случае три СО-группы, атомы углерода C_1 и C_4 и двойную связь C_2—C_3 следует рассматривать как координированные единицы, тогда как во втором случае присоединяются три СО-группы и атомы углерода C_1, C_2, C_3 и C_4. Длины связей С—С в бутадиеновом фрагменте практически идентичны, что говорит в пользу модели с семью связями, тогда как меньшие длины связей между металлом и атомами C_2 и C_3 по сравнению с длинами связей металл—атомы C_1 и C_4 указывают на октаэдрическую координацию. Истинная структура может быть промежуточной между этими двумя крайними случаями, возможно, ближе к квазиоктаэдрическому окружению. Во всяком случае, π-связи между орбиталями железа и $2p_z$-орбиталями углерода кольца, по-видимому, оказываются более существенными, чем σ-связи [104]. Все это хорошо согласуется с исследованиями эффекта Мёссбауэра в соединениях $C_8H_8Fe(CO)_3$ и $C_8H_8Fe_2(CO)_6$ [425]. Практически идентичные значения квадрупольного расщепления, изомерного сдвига, а также ширины на половине высоты резонансной линии подчеркивают сходство окружения и, следовательно, связывания атомов железа. Так как квадрупольное расщепление зависит от строения молекулы и природы связи, значения, найденные для $C_8H_8Fe(CO)_3$ и $C_8H_8Fe_2(CO)_6$ существенно отличаются от соответствующих значений, найденных для других трикарбонилолефиновых комплексов железа, в которых олефиновый лиганд не содержит систему делокализованных π-электронов.

Взаимодействие $Fe(CO)_5$ с циклооктатетраеном также приводит к образованию очень малых количеств второго многоядерного комплекса — черного кристаллического $C_8H_8Fe_2(CO)_7$. Считают, что это очень устойчивое на воздухе соединение является производным $Fe_2(CO)_9$, так как ИК-спектры содержат интенсивную полосу при 1802 $см^{-1}$ (кроме полос при 2022, 1992 и 1959 $см^{-1}$), которая характерна для мостиковой СО-группы. В УФ-спектре содержатся максимумы при 228 и 389 *ммк*. Вероятно, структурная связь между $C_8H_8Fe_2(CO)_7$ и $Fe_2(CO)_9$ аналогична связи $C_8H_8Fe(CO)_3$ и $Fe(CO)_5$ [317].

Как и циклооктатетраен, фенилциклооктатетраен взаимодействует с карбонилами железа при УФ-облучении [340] с образованием $C_8H_7C_6H_5Fe(CO)_3$ и $C_8H_7C_6H_5Fe_2(CO)_6$. Одноядерный комплекс может быть выделен при возгонке продуктов реакции в вакууме при ~120°, тогда как двухъядерный комплекс получают при перекристаллизации в бензоле остатка после возгонки. $C_8H_7C_6H_5Fe(CO)_3$ образует темно-красные кристаллы с т. пл. 65°. Желтые кристаллы $C_8H_7C_6H_5Fe_2(CO)_6$ разлагаются при 160—170°. Результаты изучения ИК-, УФ- и ЯМР-спектров показывают, что строение этих соединений, возможно, аналогично строению незамещенных карбонилциклооктатетраеновых комплексов железа, причем, они также содержат неплоские восьмичленные циклы. Так как принятая Липскомбом пермутация атома углерода в $C_8H_8Fe(CO)_3$ происходит и в фенилзамещенном производном, ЯМР-спектры вместо одного четкого сигнала дают уширенный сигнал протона циклооктатетраена.

Димер циклооктатетраена с т. пл. 76° взаимодействует с $Fe(CO)_5$ при 160—170° с образованием четырех различных продуктов: двух изомеров (I и II) состава $C_{16}H_{16}Fe(CO)_3$ с т. пл. 118 и 175—180° соответственно, двухъядерного изомера (IV) $C_{16}H_{16}Fe_2(CO)_6$ с т. пл. 191° и трехъядерного (V) $C_{16}H_{16}Fe_3(CO)_9$ с т. пл. 170°. Соединение I может быть также получено из $Fe_2(CO)_9$ и $C_{16}H_{16}$ наряду с изомером (III) $C_{16}H_{16}Fe(CO)_3$ (т. разл. 172°) при облучении смеси $C_8H_8Fe(CO)_3$ и циклооктатетраена [512]. ЯМР-спектры II, III, IV и V не зависят от температуры, но есть сообщения, что ЯМР-спектры I зависят от температуры, и, следовательно, «флуктуирующая» структура группы $C_{16}H_{16}$ соответствует первоначальному предположению. Однако это не подтверждается рентгенографическими исследо-

ваниями [510]. Как показано на рис. 66а, атом железа координирует диеновую систему тетрациклического углеводорода, не известного в свободном состоянии. Средние длины связей имеют следующие значения (Å): $C_1—C_2 = C_7—C_8 = 1{,}50$; $C_2—C_3 = C_4—C_5 = C_6—C_7 = 1{,}34$; $C_3—C_4 = C_5—C_6 = 1{,}47$; $C_1—C_8 = 1{,}59$; $C_1—C_{16} = C_8—C_9 = 1{,}54$; $C_9—C_{16} = 1{,}60$; $C_9—C_{10} = C_{15}—C_{16} = 1{,}58$; $C_{10}—C_{15} = 1{,}58$; $C_{10}—C_{11} = C_{14}—C_{15} = 1{,}50$; $C_{11}—C_{12} = C_{13}—C_{14} = 1{,}44$; $C_{12}—C_{13} = 1{,}41$; $Fe—C_{11} = Fe—C_{14} = 2{,}12$; $Fe—C_{12} = Fe—C_{13} = 2{,}09$; $Fe—CO = 1{,}75$, $1{,}80$, $1{,}80$.

Существует плоскость симметрии, проходящая через центры связей $C_4—C_5$, $C_{12}—C_{13}$ и три мостика. При 115° К элементарная

Рис. 66а.

ячейка ($a = 20{,}86$; $b = 6{,}78$; $c = 10{,}99$ Å, $\beta = 94{,}5°$; пространственная группа $P2_1/a$) имеет примерно такие же размеры, как и при комнатной температуре, что говорит о том, что молекулярная структура в твердом состоянии одна и та же при этих температурах [510].

Кобальт образует два циклооктатетраеновых комплекса, в которых дополнительно с атомами металла связано циклопентадиенильное кольцо. Оба соединения образуются при взаимодействии $C_5H_5Co(CO)_2$ с C_8H_8, индуцированном УФ-облучением в растворителях с высокой температурой кипения, и могут быть разделены фракционной возгонкой. Темно-коричневое $C_8H_8CoC_5H_5$ [338, 342] летуче при 80° в вакууме, а красно-коричневое $C_8H_8[CoC_5H_5]_2$ [186] возгоняется выше 160°. Оба эти вещества растворимы в органических растворителях, а также в серной и соляной кислотах. В отличие от $C_8H_8Fe(CO)_3$ соединение $C_8H_8CoC_5H_5$ не образует при взаимодействии с тетрацианэтиленом аддукта, получающегося по реакции Дильса — Альдера [97]. Гидрирование в присутствии никеля Ренея дает $C_8H_{12}CoC_5H_5$, быстро разлагающиеся под действием брома или иода [338]. Дифенилацетилен взаимодействует с $C_8H_8CoC_5H_5$ при низких температурах с образованием $C_4(C_6H_5)_4H_2CoC_5H_5$,

но при высоких температурах образуется $C_4(C_6H_5)_4CoC_5H_5$ [336]. Комплексы родия — желтый $C_8H_8RhC_5H_5$ и коричневый $C_8H_8[RhC_5H_5]_2$ — могут быть получены из $C_5H_5Rh(CO)_2$ таким же способом, как и кобальтовые аналоги [40, 97, 98].

Катионы $[C_8H_9MC_5H_5]^+$ ($M = Co$, Rh) образуются из $C_8H_8MC_5H_5$ в кислых растворах; они значительно менее устойчивы, чем катион $[C_8H_9Fe(CO)_3]^+$, что вызвано различием в геометрии циклообразующих лигандов в исходных комплексах. Исследованием ЯМР-спектров $C_8H_8CoC_5H_5$ и $C_8H_8RhC_5H_5$ показано, что восьмичленный цикл в обоих комплексах имеет конформацию ванны, координированной металлом посредством двух не-

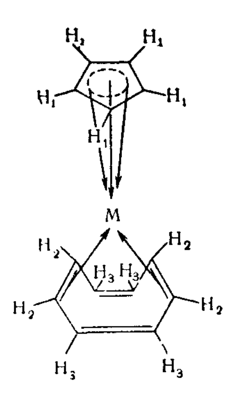


Рис. 67.

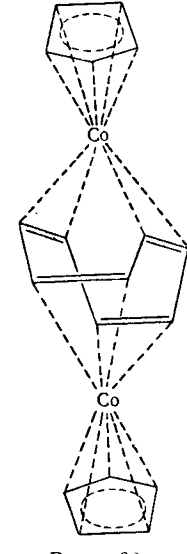


Рис. 68.

сопряженных двойных связей (рис. 67). При использовании таких растворителей, как четыреххлористый углерод или $CDCl_3$, всегда наблюдаются три сигнала с соотношением интенсивностей $4(H_3):5(H_1):4(H_2)$ [97, 181]. Резонанс четырех протонов, присоединенных к атомам углерода некоординированных двойных связей, наблюдается при более низких значениях поля, чем циклопентадиенильный сигнал, а резонанс четырех протонов при координированных двойных связях лежит при более высоких значениях поля. Заметное различие в химических сдвигах H_2 и H_3, а также положение резонансного сигнала H_3 подтверждает, что на окружение H_3 едва ли влияет присутствие металла. ИК-спектры $C_8H_8CoC_5H_5$ и $C_8H_8RhC_5H_5$ содержат интенсивную полосу при 1626 и 1640 *см*$^{-1}$ соответственно, обусловленную свободными двойными связями [97, 186, 187]. УФ-спектр $C_8H_8CoC_5H_5$ содержит два максимума в гексане при 242 и 332 *ммк* [187].

Как следует из данных рентгеноструктурного анализа [505], циклооктатетраен в двухъядерном $C_8H_8[CoC_5H_5]_2$ также имеет конформацию ванны (рис. 68). Каждый атом кобальта координирует одну циклопентадиенильную группу и две параллельные двойные связи тетраена; длины связей Co—C составляют 2,11 и 2,00 Å соответственно. Средняя длина связи C—C равна 1,56 (одинарные связи) или 1,43 Å (двойные связи), а длина связи Co—Co равна 3,81 Å. То что циклооктатетраен имеет конформацию ванны, несколько удивительно, если учесть, что ЯМР-спектр соединения в бензольном растворе содержит только два резонансных сигнала при $\tau=6{,}1$ и 6,3 с соотношением интенсивностей 5 : 4 [187]. Однако в ЯМР-спектре $C_8H_8[RhC_5H_5]_2$ присут-

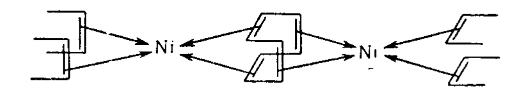


Рис. 69.

ствуют три сигнала при $\tau=5{,}19$; 5,27 и 5,29 с соотношением интенсивностей 5 : 2 : 2 [40], что соответствует конформации ванны тетраенового цикла [505].

$C_8H_8[RhC_5H_5]_2$ образует моноклинные кристаллы со следующими параметрами элементарной ячейки: $a=11{,}43$, $b=28{,}56$, $c=13{,}39$ Å и $\beta=92°49'$; пространственная группа ячейки $P2_1/c$. Кристаллы $C_8H_8[CoC_5H_5]_2$ триклинные ($a=13{,}82$, $b=11{,}35$ $c=$ $=13{,}52$ Å, $\alpha=85°29'$, $\beta=82°17'$, $\gamma=98°5'$), они относятся к пространственной группе $P\bar{1}$.

Циклооктатетраенникель(0) получается либо при взаимодействии алкильных производных металлов с соединениями двухвалентного никеля в присутствии C_8H_8, либо при взаимодействии $NiC_{12}H_{18}$ с C_8H_8 при комнатной температуре [428, 429, 431]. Если проводить последнюю реакцию при —40°, образуется желтый неустойчивый $Ni(C_8H_8)_2$, который легко разлагается при нагревании с образованием NiC_8H_8 и циклооктатетраена [429, 439]. Полагают, что черные с металлическим блеском кристаллы NiC_8H_8, лишь слегка растворимые в органических растворителях и частично разлагающиеся при возгонке в вакууме, имеют полимерное строение (рис. 69). Гидрогенолиз соединения приводит к образованию металлического никеля и количественному выделению циклооктана.

Циклооктатетраендурохинонникель уже рассматривался в разделе IV. 7.

Углеводород бицикло[2, 2, 2]октатриен-2, 5, 7, известный под названием баррелен, изомерен циклооктатетраену. Одно из его

производных *бис*-(трифторометил)тетраметилбицикло[2, 2, 2]октатриен-2, 5, 7 $C_{14}H_{14}F_6$, который легко может быть получен из дурола и гексафторбутина-2, начал недавно использоваться как лиганд, образующий с металлами комплексы. Если олефин взаимодействует с $Fe(CO)_5$, $C_5H_5Co(CO)_2$ или $Mo(CO)_6$ в кипящем этилциклогексане, то замещаются две CO-группы с образованием соединений $C_{14}H_{14}F_6Fe(CO)_3$, $C_5H_5CoC_{14}H_{14}F_6$ и $C_{14}H_{14}F_6Mo(CO)_4$ [279]. Как видно из эмпирической формулы, $C_{14}H_{14}F_6$ ведет себя как бидентатный аддент, так что a priori следует рассматривать образование двух различных типов комплексов (см. I и II, рис. 70). Вопрос о том, какая из этих структур (или обе структуры) возможна, был решен с помощью

Рис. 70.

ЯМР-спектроскопии. Спектр протонного резонанса желтого кристаллического $C_{14}H_{14}F_6Fe(CO)_3$ содержит два четких сигнала с соотношением интенсивностей 1 : 6, что соответствует двум протонам у третичного атома углерода и 12 протонам метильных групп. Эквивалентность четырех CH_3-групп осуществляется в соединении I. Кроме двух интенсивных сигналов, однако, наблюдаются три более слабых сигнала с приблизительным соотношением интенсивностей 1 : 3 : 3; это показывает, что небольшие количества соединения типа II также образуются. Возможность образования смеси изомеров вновь подтверждается исследованием ^{19}F-спектров ЯМР соединения $C_{14}H_{14}F_6Fe(CO)_3$; в спектре этого соединения содержатся два резких пика, относительная интенсивность которых зависит от соотношения изомеров в образце. В отличие от комплекса железа оранжевый $C_5H_5CoC_{14}H_{14}F_6$, по-видимому, существует в виде единственного комплекса типа II. Это подтверждается спектрами резонанса ^1H и ^{19}F, показывающими наличие протонов четырех различных типов (в соотношении 5 : 2 : 6 : 6) и атомов фтора единственного типа. Желтый $C_{14}H_{14}F_6Mo(CO)_4$ пока выделен только в малых количествах, так что нет никаких надежных данных о его

строении. Аналогия его ИК-спектров и ИК-спектров $C_5H_5CoC_{14}H_{14}F_6$ подтверждает, что это соединение преимущественно существует в форме II.

Заканчивая этот раздел, следует упомянуть о комплексах металлов с олефиновыми углеводородами, образующимися по реакции Дильса — Альдера в результате присоединения замещенных олефинов и ацетилена к циклооктатетраену (рис. 71).

Рис. 71.

Эти аддукты представляют собой производные трицикло[4, 2, 0, $0^{2,5}$]декана. Например, соединения II, III и V взаимодействуют с $AgNO_3$ с образованием аддукта 1 : 1, тогда как IV, VI и VII дают аддукты 1 : 2 [20], хорошо растворимые в воде. Соединения II—VII взаимодействуют с $[(C_6H_5CN)_2PdCl_2]$ в бензоле с образованием желтого твердого вещества общей формулы (олен)$PdCl_2$ [20]. По свойствам он очень похож на другие дигалогенодиолефиновые комплексы палладия. Соединения I и VII дают с $RhCl_3$ желтый двухъядерный комплекс [олен $RhCl_2]_2$. В настоящее время еще не установлено, какая из трех двойных связей VII координируется атомом родия [5]. Получен также бесцветный кристаллический тетракарбонильный комплекс молибдена и соединения V [20].

14. Комплексы металлов с олефинами C_8H_{10}

Получение циклогептатриеновых комплексов металлов стимулировало исследования комплексообразующих свойств изомерных циклооктатриенов. 1, 3, 5- и 1, 3, 6-C_8H_{10}, быстро вступающие в самопроизвольную полимеризацию и автоокисление,

образуются при восстановлении циклооктатетраена порошком цинка. При высоких температурах они находятся в термическом равновесии с бицикло[4, 2, 0]октадиеном-2, 4 [73], так что при взаимодействии углеводорода C_8H_{10} с соединениями металлов могут быть образованы различные комплексы. Наиболее устойчивый из изомеров, циклооктатриен-1, 3, 5, образует аддукт 1 : 1 с нитратом серебра [74, 270], тогда как циклооктатриен-1, 3, 6 дает аддукт 1 : 3 $C_8H_{10} \cdot 3AgNO_3$ [270]. Оба соединения могут быть использованы для разделения и очистки этих олефинов.

Взаимодействие смеси изомеров C_8H_{10} с гексакарбонилами металлов VI группы при высоких температурах приводит к образованию комплексов состава $C_8H_{10}M(CO)_3$ или $(C_8H_{10})_2M(CO)_2$ в зависимости от размера атома металла. В случае молибдена образуются комплексы обоих типов, а именно оранжево-красный диамагнитный $C_8H_{10}Mo(CO)_3$ и желтый диамагнитный $(C_8H_{10})_2Mo(CO)_2$. Они могут быть разделены фракционной перегонкой или хроматографическим методом. Одноядерный комплекс $C_8H_{10}Mo(CO)_3$, образующийся с 30%-ным выходом, разлагается выше 115° и очень чувствителен к действию воздуха и света. Найдено, что его дипольный момент в циклогексане составляет 4,15D. Напротив, двухъядерный комплекс $(C_8H_{10})_2Mo(CO)_2$ устойчив на воздухе, умеренно растворим в органических растворителях и разлагается, не плавясь, около 160°. Его дипольный момент в циклогексане равен 1,96D. В аналогичных условиях $Cr(CO)_6$ и $W(CO)_6$ образуют только по одному соединению. Из $Cr(CO)_6$ получается красный устойчивый до ~100° комплекс $C_8H_{10}Cr(CO)_3$, который возгоняется в вакууме при 60—80° с частичным разложением; $W(CO)_6$ дает желтый комплекс $(C_8H_{10})_2W(CO)_2$, очень похожий на соответствующий комплекс молибдена [155, 158].

Комплекс $C_8H_{10}Mo(CO)_3$ менее устойчив и более реакционноспособен, чем аналогичные соединения $C_6H_6Mo(CO)_3$ и $C_7H_8Mo(CO)_3$, поэтому может легко протекать обмен циклическими лигандами с образованием более устойчивого аренового соединения [158].

$$C_8H_{10}Mo(CO)_3 + \textit{симм}\text{-}C_6H_3(CH_3)_3 \longrightarrow \textit{симм}\text{-}C_6H_3(CH_3)_3Mo(CO)_3 + C_8H_{10}$$

Однако попытки отщепить два гидрид-иона у $C_8H_{10}Mo(CO)_3$, применяя трифенилметилтетрафторборат для получения металлического комплекса гипотетического катиона $[C_8H_8]^{2+}$, оказались безуспешны, хотя $C_7H_8Mo(CO)_3$ взаимодействует в аналогичных условиях с образованием комплекса тропилиевого катиона.

Различный состав циклооктатриеновых комплексов металлов VI группы первоначально объясняли, предполагая, что

в комплексе $C_8H_{10}M(CO)_3$ присутствует циклооктатриен-1, 3, 5, тогда как в $(C_8H_{10})_2M(CO)_2$ координирован циклооктатриен-1, 3, 6 [155, 158]. Это предположение основывалось, во-первых, на исключительном образовании $C_8H_{10}Mo(CO)_3$ и $(C_8H_{10})_2Mo(CO)_2$ при взаимодействии $Mo(CO)_6$ с чистыми 1, 3, 5- и 1, 3, 6-C_8H_{10} соответственно, а во-вторых, на выделении чистого циклооктатриена-1, 3, 5 при пиролизе $C_8H_{10}Mo(CO)_3$. Последние рентгенографические исследования показали, что $C_8H_{10}Cr(CO)_3$ является комплексом 1, 3, 5-изомера и что его строение во многих отношениях напоминает строение $C_7H_8Mo(CO)_3$ [12]. Шесть атомов углерода сопряженной триеновой системы лежат приблизительно в одной плоскости, но длины связей С—С в C_6-фрагменте не чередуются и имеют совершенно произвольные значения. Как и следовало ожидать, две метиленовые группы в 1, 3, 5-C_8H_{10} отогнуты от плоскости шести олефиновых атомов углерода и от металла. Это приводит к образованию высоко напряженной системы, так что не только расстояния С—С, но и углы между связями принимают необычные значения. Атом металла лежит близко к нормали, которая проходит через центр плоскости ненасыщенной C_6-системы. Расстояния от хрома до шести атомов углерода составляют 2,12—2,38 Å, а до атомов углерода двух метиленовых групп — 3,16 и 3,22 Å. Группа $Cr(CO)_3$ имеет неправильное пирамидальное строение с расстоянием Cr—CO 1,78; 1,83 и 1,87 Å. Кристаллы $C_8H_{10}Cr(CO)_3$ моноклинны, они относятся к группе симметрии $P2_1$ и характеризуются параметрами решетки: $a=7{,}04$ Å; $b=7{,}31$ Å; $c=10{,}31$ Å, $\beta=106{,}5°$.

Таблица 16

ЧАСТОТЫ ($см^{-1}$) В ИК-СПЕКТРАХ КОМПЛЕКСОВ $C_8H_{10}M(CO)_3$ ($M = Cr, Mo$)

$C_8H_{10}Cr(CO)_3$	813	877	963	1167	1349	1439	1856	1881	1977	2840	2915
$C_8H_{10}Mo(CO)_3$	810	865	957	1165	1348	1429	1896	1924	1992	2833	2915
							полосы СО-колебаний				

Сравнение ИК-спектров (см. табл. 16) показывает, что строение молекулы $C_8H_{10}Mo(CO)_3$, по-видимому, аналогично строению $C_8H_{10}Cr(CO)_3$. Это подтверждается также изучением ЯМР-спектров комплекса молибдена, который содержит пять сигналов приблизительно равной интенсивности [283]. Исследования ИК- и ЯМР-спектров позволили выяснить конфигурацию восьмичленных циклов в комплексах $(C_8H_{10})_2M(CO)_2$ ($M=Cr, Mo$). Эти исследования показали, что в составе таких комплексов имеется бицикло[4, 2, 0]октадиен-2, 4, а не циклооктатриен-1, 3, 6 [157]. В табл. 17 перечислены характеристические частоты как $(C_8H_{10})_2Mo(CO)_2$, так и $(C_8H_{10})_2W(CO)_2$.

Коричневый парамагнитный комплекс $C_8H_{10}CrC_5H_5$ можно получить с хорошим выходом при реакции Гриньяра из смеси $C_5H_5CrCl_2 \cdot$ ТГФ/*изо*-C_3H_7MgBr/1, 3, 5-C_8H_{10}/диэтиловый эфир [150]. Это возгоняющееся устойчивое на воздухе вещество, по-видимому, содержит циклооктатриен-1, 3, 5 в качестве олефинового лиганда, так как было показано, что этот олефин является главным компонентом среди летучих продуктов разложения. Дипольный момент $C_8H_{10}CrC_5H_5$ в циклогексане составляет 1,4D (для $C_7H_8CrC_5H_5$ $\mu=1{,}1D$).

Таблица 17

ЧАСТОТЫ ($см^{-1}$) В ИК-СПЕКТРАХ КОМПЛЕКСОВ $(C_8H_{10})_2M(CO)_2$ ($M = Mo, W$)

$(C_8H_{10})_2W(CO)_2$	1131	1238	1280	1333	1437	1897	1919	1980	2941	2994
$(C_8H_{10})_2Mo(CO)_2$	1128	1238	1280	1333	1433	1887	1908	1969	2924	2976
						полосы СО-колебаний				

Взаимодействие карбонилов железа с изомерами C_8H_{10} приводит по крайней мере к трем определенным соединениям, но последние исследования показали, что, по-видимому, исчерпаны не все возможности. Независимо от того, выбраны ли в качестве исходных веществ $Fe(CO)_5$ [157, 317, 318, 341], $Fe_2(CO)_9$ [158, 341] или $Fe_3(CO)_{12}$ [158, 283, 318, 324] и индивидуальный 1, 3, 5-C_8H_{10} [158, 318, 341] или смесь изомеров C_8H_{10} [158, 283, 317, 324, 341], основным продуктом реакции является желтое диамагнитное маслообразное вещество, затвердевающее при +8° с образованием желтых кристаллов. Его дипольный момент в циклогексане составляет 3,27D [158], а эмпирическая формула $C_8H_{10}Fe(CO)_3$ (I). Циклическим лигандом в этом комплексе служит бицикло[4, 2, 0]октадиен-2, 4, а не циклооктатриен-1, 3, 6, как полагали раньше, поскольку ЯМР-спектры в четыреххлористом углероде содержат пять групп резонансных сигналов приблизительно равной интенсивности при $\tau=4{,}64$ ($H_{3,4}$); 6,63 ($H_{2,5}$); 7,45 ($H_{1,6}$); 8,16 ($H_{7,8}$) и 8,83 ($H_{7,8}$) [47, 157]. Отнесения указаны в соответствии с рис. 72. Положение и тонкая структура сигналов при $\tau=4{,}64$ и 6,63 очень напоминает положение и структуру аналогичных сигналов циклогексадиен-1, 3-овых и бутадиеновых комплексов железа. ИК-спектр соединения I не содержит полос, которые могли бы быть отнесены к некоординированной двойной связи. Полосы СО-групп лежат при 2045 и 1974 $см^{-1}$, что также согласуется с положением линий в спектре $C_4H_6Fe(CO)_3$ (2051 и 1978 $см^{-1}$). В УФ-спектре соединения I имеются максимумы при 226 и 284 *ммк* [317].

Химические свойства комплекса также подтверждают приведенную на рис. 72 структуру. Взаимодействие с малеиновым ангидридом приводит к образованию по реакции Дильса — Альдера аддукта с бицикло[4, 2, 0]октадиеном-2, 4 [318], в то время как гидрирование в автоклаве в присутствии никеля Ренея ведет к получению индивидуального бицикло[4, 2, 0]октана [157].

Кроме $C_8H_{10}Fe(CO)_3$ (I), при взаимодействии $Fe(CO)_5$ и $Fe_3(CO)_{12}$ со смесью изомеров C_8H_{10} образуются малые количества золотисто-желтого кристаллического вещества с т. пл. 27°, которое имеет тот же состав $C_8H_{10}Fe(CO)_3$ (II) [157, 324]. Этот комплекс II получается с более высоким выходом, если реакцию

Рис. 72.

Рис. 73.

проводить в очень мягких условиях или использовать индивидуальный 1, 3, 5-C_8H_{10}, а не смесь изомеров [157, 318, 324, 341]. Разделение соединений I и II — трудная задача, которая может быть решена неоднократным применением хроматографического метода. Соединение II менее устойчиво, чем I; оно легко окисляется на воздухе и превращается в I при нагревании с $Fe(CO)_5$ [318]. Изучение реакции расщепления, а также спектроскопическое исследование показали, что соединение II представляет собой трикарбонилциклооктатриен-1, 3, 5-железо. Гидрирование в автоклаве в присутствии никеля Ренея приводит к образованию индивидуального циклооктана, тогда как термическое разложение приводит преимущественно к образованию циклооктатриена-1, 3, 5 [157]. ЯМР-спектры содержат четыре группы резонансных сигналов с отношением интенсивностей $4(H_{1,2,4,5}) : 1(H_6) : 1(H_3) : 4(H_{7,8})$; обозначения даны в соответствии с рис. 73 [157, 324]. Существенно то обстоятельство, что химические сдвиги протонов свободной двойной связи слегка отличаются; это показывает, что свободные двойные связи расположены несимметрично в координированном цикле. ИК-спектры соединения II содержат полосу поглощения при ~1640 *см*$^{-1}$ [157, 318, 324]. Опыты по гидрированию пока не дали однознач-

ных результатов, так как в условиях эксперимента вещество быстро разлагается. Однако свободную двойную связь можно протонировать, используя серную или трифторуксусную кислоты; при этом образуется катион трикарбонилциклооктадиенилжелеза $[C_8H_{11}Fe(CO)_3]^+$ [324]. ЯМР-спектры его тетрафторбората (устойчивого на воздухе вещества бледно-желтого цвета) в жидкой двуокиси серы подтверждают присутствие делокализованной C_5-диенильной системы в восьмичленном цикле, так что указанный катион является последним членом ряда $[C_5H_5Fe(CO)_3]^+$, $[C_6H_7Fe(CO)_3]^+$, $[C_7H_9Fe(CO)_3]^+$, $[C_8H_{11}Fe(CO)_3]^+$. Резонансные спектры Мёссбауэра для всех этих катионов очень похожи [67а].

Было получено также третье соединение состава $C_8H_{10}Fe(CO)_3$ (III), но настолько в малых количествах, что его не удалось

Рис. 74.

определенно идентифицировать. ИК-спектр соединения III отличается от ИК-спектров комплексов I и II; например, спектр соединения I содержит при 1662 *см*$^{-1}$ полосу, соответствующую колебаниям двойной связи. Золотисто-желтые кристаллы III (т. пл. 41°), очень чувствительные к действию воздуха, по-видимому, являются трикарбонилциклооктатриен-1, 3, 6-железом [157].

При взаимодействии карбонилов железа со смесью углеводородов C_8H_{10} наряду с одноядерными изомерами I, II и III образуется несколько двухъядерных комплексов. В оранжево-красном устойчивом на воздухе комплексе $C_8H_{10}Fe_2(CO)_6$ (IV) в качестве циклического лиганда присутствует циклооктатриен-1, 3, 5, так как при термическом разложении почти количественно выделяется этот олефин [157, 283]. При гидрировании получен только циклооктан [157]. Как было показано при исследовании ИК-спектров, все π-электроны в IV принимают участие в образовании связей с двумя группами $Fe(CO)_3$ [157, 283]. Так как этот комплекс диамагнитен, было сделано предположение о том, что между циклом и атомом железа образуются как π-, так и σ-связи и что присутствуют дополнительные связи металл — металл (см. рис. 74) [283]. Это не согласуется со спектрами резонанса Мёссбауэра соединения IV, которые указывают на эквивалентность двух атомов железа [468]. Возможно, что лиганд C_8H_{10} в IV представляет собой двойную π-аллильную

систему, так что каждая группа $Fe(CO)_3$ связана с π-аллильным остатком. В противоположность всем другим описанным циклооктатриен-1, 3, 5-овым комплексам металлов соединение $C_8H_{10}Fe_2(CO)_6$ взаимодействует с трифенилметилгексафторфосфатом с отщеплением гидрид-иона и образованием оранжево-желтого весьма неустойчивого катиона $[C_8H_9Fe_2(CO)_6]^+$ [283].

Строение другого двухъядерного комплекса $C_9H_{12}Fe_2(CO)_6$ (V), образующегося из $Fe_2(CO)_9$ и C_8H_{10} приблизительно с 5%-ным выходом, пока не установлено [158, 318, 341]. Он образует красные возгоняющиеся кристаллы, устойчивые до $\sim 160°$, и легко растворяется в органических растворителях. Дипольный момент в циклогексане составляет 3,66 D [158]. Хотя спектры соединений V и IV очень похожи и никаких качественных различий в органических продуктах расщепления обоих соединений не отмечалось, маловероятно, чтобы IV и V оказались идентичными. ЯМР-спектры комплекса V содержат 4 группы сигналов с соотношением интенсивностей 6 : 2 : 2 : 2 и, следовательно, указывают на присутствие 12 атомов водорода [157], но никаких окончательных выводов из этого пока нельзя сделать.

Соединения 1, 3, 5-$C_8H_{10}FeC_8H_{12}$ и 1, 3, 5-$C_8H_{10}RuC_8H_{12}$ уже упоминались в разделе IV. 12, а 1, 3, 5-$C_8H_{10}Ni(DQ)$ — в разделе IV. 7.

Соли катиона $[C_8H_9Fe(CO)_3]^+$, который образуется при протонировании $C_8H_8Fe(CO)_3$ (см. раздел IV. 13), взаимодействуют с $NaBH_4$ в тетрагидрофуране с образованием бледно-желтых плавящихся при низких температурах кристаллов бицикло[5, 1, 0]-октадиен-2, 4-трикарбонилжелеза [97, 98]. При отщеплении гидрид-иона вновь образуется исходный катион. Если проводить реакцию между $[C_8H_9Fe(CO)_3]BF_4$ и $NaBH_4$ в присутствии хлорида лития и небольших количеств воды, можно выделить, кроме бицикло[5, 1, 0]октадиен-2, 4-трикарбонилжелеза, небольшие количества трикарбонилциклооктатриен-1, 3, 5-железа [324]. В более жестких условиях или при применении порошка цинка вместо боргидрида натрия восстановление может привести к образованию двухъядерного комплекса $(C_8H_9)_2Fe_2(CO)_6$. Так как его ИК-спектр содержит полосу поглощения, обусловленную свободной двойной связью, и указывает на эквивалентность групп $Fe(CO)_3$, было сделано предположение о том, что его строение отвечает представленному на рис. 75 [324]. Вещество растворяется в концентрированной серной кислоте с образованием желто-коричневого раствора, ЯМР-спектры которого очень похожи на спектры катиона $[C_8H_{11}Fe(CO)_3]^+$.

В связи с первым получением гомотропона сообщалось о производных бицикло[5, 1, 0]октадиен-2, 4-трикарбонилжелеза [246]. Взаимодействие $[C_8H_9Fe(CO)_3]BF_4$ с едким натром в вод-

ном ацетоне ведет к образованию $C_8H_9(OH)Fe(CO)_3$ (I, рис. 76), из которого при окислении трехокисью хрома в пиридине образуется $C_8H_8OFe(CO)_3$ (II, рис. 76).

Циклооктатриен-2, 4, 6-он-1-содержащие трикарбонильные комплексы железа $C_8H_8OFe(CO)_3$ и $C_8H_8OFe_2(CO)_6$, можно получить из $Fe_2(CO)_9$ и $Fe_3(CO)_{12}$ [283, 378]. На основании исследования их ИК- и ЯМР-спектров полагают, что их строение аналогично строению комплексов $C_8H_{10}Fe(CO)_3$ (II) и $C_8H_{10}Fe_2(CO)_6$ (IV).

Смесь изомеров C_8H_{10} взаимодействует также с карбонилами кобальта. $[C_8H_{10}Co(CO)_2]_2$, образующийся с хорошим выходом из $Co_2(CO)_8$, дает желтые диамагнитные кристаллы, устойчивые на воздухе до $\sim 145°$ и легко растворимые в полярных органических растворителях [156]. Возможно, строение этого комплекса аналогично строению исходного $Co_2(CO)_8$, так

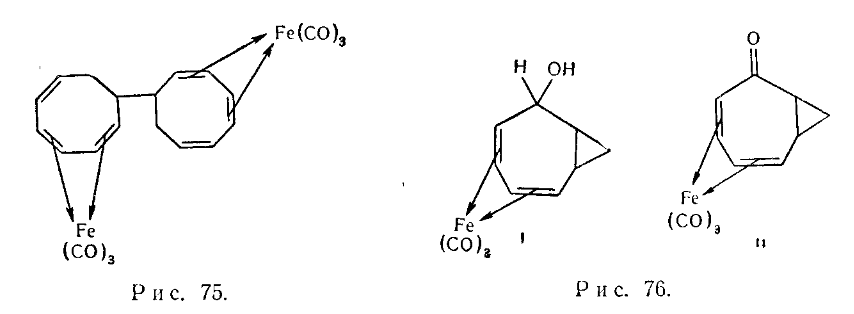


Рис. 75. Рис. 76.

как в ИК-спектрах имеются полосы, обусловленные концевыми (2032 и 2008 $см^{-1}$) и мостиковыми (1815 $см^{-1}$) CO-группами. Полагают, что олефиновым лигандом служит бицикло[4, 2, 0]-октадиен-2, 4. При взаимодействии $C_5H_5Co(CO)_2$ со смесью изомеров C_8H_{10} [324] или с чистым 1, 3, 5-C_8H_{10} в мягких условиях [292] можно выделить темно-красные кристаллы, отвечающие формуле $C_5H_5CoC_8H_{10}$ (А). При более высокой температуре, или если проводить реакцию более длительное время, образуется другое золотисто-коричневое вещество (Б) того же состава, что и основной продукт А [324]. Их можно разделить хроматографически. Детальное исследование ЯМР-спектров показало, что продукт А (т. пл. 45—46°), возгоняющийся в вакууме при $\sim 70°$ и легко растворимый в органических растворителях, представляет собой кобальтовый комплекс бицикло[4, 2, 0]октадиена-2, 4, тогда как продукт Б (т. пл. 98°), также возгоняющийся, но умеренно растворимый в органических растворителях, является комплексом циклооктатриена-1, 3, 5. Вещество Б может присоединить протон по свободной двойной связи, но образующийся ка-

тион неустойчив, по-видимому, вследствие того, что положительный заряд не может быть делокализован [324].

Двухъядерный комплекс $[C_8H_{10}Mn(CO)_3]_2$, аналогичный $[C_8H_{10}Co(CO)_2]_2$, по-видимому, образуется при взаимодействии $Mn_2(CO)_{10}$ со смесью изомеров C_8H_{10} под давлением, но очистка этого желтого маслообразного вещества затруднена из-за присутствия полимерного остатка [348].

Описан тетракарбонильный комплекс молибдена $C_8H_{10}Mo(CO)_4$, содержащий другой бициклический углеводород C_8H_{10} — бицикло[2, 2, 3]октадиен-2, 5, представляющий собой желтое твердое вещество, разлагающееся при ~80°. Его получают из $Mo(CO)_6$ и олефина в петролейном эфире [26].

15. Комплексы металлов с олефинами C_9H_{10} и C_9H_{12}

Поскольку известны многочисленные комплексы металлов с олефиновыми восьмичленными циклами, целесообразно попытаться получить аналогичные соединения с ненасыщенными девятичленными циклическими системами. Наиболее интересной была бы реакция с самим циклононатетраеном, но о получении этого олефина в литературе не упоминалось. Однако известен бициклический изомер циклононатетраена — бицикло[4, 3, 0]нонатриен-2, 4, 8 (или 8, 9-дигидроинден) — и исследована его способность к комплексообразованию с металлами [289, 290]. Он взаимодействует с $Mo(CO)_6$ при ~170° с образованием кирпично-красных диамагнитных кристаллов $C_9H_{10}Mo(CO)_3$, которые мало чувствительны к действию воздуха и легко растворимы в органических растворителях. ИК-спектры содержат три интенсивные полосы поглощения CO-колебаний при 1960, 1890 и 1861 $см^{-1}$, что согласуется с наличием в комплексе металлтрикарбонильных групп. Однако молекулярную структуру, отвечающую формуле I на рис. 77, в которой бицикло[4, 3, 0]нонатриен-2, 4, 8 координирован молибденом, вероятно, следует исключить, так как вещество присоединяет одну молекулу водорода. Следовательно, более вероятным вариантом представляется изомеризация бицикло[4, 3, 0]нонатриена-2, 4, 8 в ходе реакции с образованием циклононатетраена, при этом получается комплекс II, содержащий циклическую систему, которая пока не известна в свободном состоянии (рис. 77). Такая структура пока не доказана; ЯМР-спектры этого соединения чрезвычайно сложны и не могут быть удовлетворительно интерпретированы [290]. Аналогичный комплекс вольфрама $C_9H_{10}W(CO)_3$ (красное возгоняющееся твердое вещество) также присоединяет водород, но частично разлагается при этой реакции. Его ЯМР-спектры очень похожи на спектры $C_9H_{10}Mo(CO)_3$, и поскольку его ИК-спектры

также содержат три полосы валентных колебаний CO-связи (1950, 1894, 1861 $см^{-1}$), то эти два соединения должны иметь одинаковое строение [290].

Взаимодействие $Cr(CO)_6$ и $Fe_3(CO)_{12}$ с бицикло[4, 3, 0]нонатриеном-2, 4, 8 ведет к образованию довольно неустойчивых комплексов металлов [290]. Хотя $Cr(CO)_6$ более быстро взаимодействует с этим олефином, чем гексакарбонилы молибдена и вольфрама, однако никаких определенных продуктов выделено не было. ИК-спектры смеси продуктов реакции содержали полосы CO-колебаний при 1958, 1893 и 1870 $см^{-1}$, что подтверждало образование соединения $C_9H_{10}Cr(CO)_3$. Соответствующий комплекс железа $C_9H_{10}Fe(CO)_3$ представляет собой желтое летучее при комнатной температуре масло, медленно разлагающееся даже при температуре ниже 0° в атмосфере азота. Та-

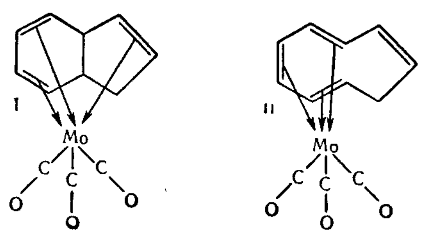


Рис. 77.

кая низкая устойчивость говорит о координации металлом двух несопряженных двойных связей, поскольку аналогичные трикарбонильные комплексы железа с сопряженными ди- и олигоолефинами, как правило, значительно более устойчивы, чем $C_9H_{10}Fe(CO)_3$ [290].

Из двух других изомеров C_9H_{10}, взаимодействующих с карбонилами металлов VI и VIII групп, наиболее интересен 5, 6-диметиленбицикло[2, 2, 1]гептен-2, так как по своему строению он напоминает норборнадиен. Однако в противоположность последнему он содержит три двойные связи, которые вследствие их благоприятного расположения все могут принимать участие в комплексообразовании. Так, с $Cr(CO)_6$, $Mo(CO)_6$ и $W(CO)_6$ в кипящем этилциклогексане или *н*-декане образуются соединения $C_9H_{10}M(CO)_3$ (см. рис. 78). Выходы продуктов низки в случае хрома и вольфрама [291]. Эти вещества, которые изменяют свою окраску от желтой (для Mo) до красной (для Cr), более летучи, чем изомерные соединения, получающиеся из бицикло[4, 3, 0]нонатриена-2, 4, 8; кроме того, они более устойчивы к окислению. В твердом состоянии их можно оставлять на воздухе в течение нескольких месяцев, тогда как в растворе протекает медленное разложение.

Как показано в табл. 18, спектры 5, 6-диметиленбицикло-[2, 2, 1]гептен-2-трикарбонилметаллов очень похожи. В ИК-спектре появляются три полосы СО-группы, тогда как ЯМР-спектры содержат две группы резонансных сигналов с приблизительным

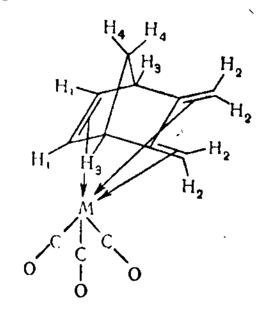


Рис. 78.

отношением интенсивностей 6 : 4. Положение сигналов протонов свободного 5, 6-диметиленбицикло[2, 2, 1]гептена-2 также дано для сравнения [291].

Таблица 18

ДАННЫЕ ИК-, УФ- И ЯМР-СПЕКТРОВ $C_9H_{10}M(CO)_3$ (M = Cr, Mo, W; C_9H_{10} = 5,6-ДИМЕТИЛЕНБИЦИКЛО[2,2,1]ГЕПТЕН-2)

ЯМР-спектры					
$C_9H_{10}Cr(CO)_3$	τ: 6,87	6,77	7,92	8,87	(в CS_2)
$C_9H_{10}Mo(CO)_3$	τ: 6,57	6,65	8,03	8,38	(в CS_2)
$C_9H_{10}W(CO)_3$	τ: 5,77	5,89	7,70	8,32	(в CS_2)
C_9H_{10}	τ: 4,08	5,03	6,76	8,33	(в CS_2)
Относительные интенсивности	2	4	2	2	
Отнесения (в соответствии с рис. 78)	H_1	H_2	H_3	H_4	
УФ-спектры					
$C_9H_{10}Cr(CO)_3$	215 *ммк*		344 *ммк*		
$C_9H_{10}Mo(CO)_3$	214 *ммк*		328 *ммк*		
$C_9H_{10}W(CO)_3$	214 *ммк*		321 *ммк*		
ИК-спектры					
$C_9H_{10}Cr(CO)_3$	1932	1933	1905 *см*$^{-1}$		
$C_9H_{10}Mo(CO)_3$	2000	1932	1903 *см*$^{-1}$		
$C_9H_{10}W(CO)_3$	2000	1932	1905 *см*$^{-1}$		

Кроме реакции с 5, 6-диметиленбицикло[2, 2, 1]гептеном-2 было также изучено взаимодействие $Mo(CO)_6$ и $Fe(CO)_5$ с 1-винилциклогептатриеном-2, 4, 6 [291]. Этот изомер C_9H_{10}, полученный из тропилийбромида и винилмагнийбромида, взаимодействует с $Mo(CO)_6$ с образованием очень неустойчивого на воздухе красного масла; крайняя неустойчивость его не позволяет провести идентификацию. Это довольно неожиданно, если принять во внимание высокую стабильность трикарбонилциклогептатриенмолибдена. Более стабильный винилциклогептатриеновый комплекс $C_9H_{10}Fe_2(CO)_6$ получается из $Fe(CO)_5$ в кипящем этилциклогексане, но пока не существует способа определения того, какой из изомеров олефинов присутствует в этом соединении. Устойчивость соединения показывает, что каждая группа $Fe(CO)_3$ связана с системой сопряженных диеновых связей. Перегруппировка двойных связей 1-винилциклогептатриена-2, 4, 6 при взаимодействии с $Fe(CO)_5$ вполне возможна, так как примеры такого рода уже известны.

В литературе имеются сведения об образовании комплексов с ненасыщенными винилзамещенными углеводородами, не только винилциклогептатриеном, но также и дивинилбензолом, 1-винилнафталином и 1-винилциклогексеном-3. $Fe_3(CO)_{12}$ взаимодействует с *п*- и *м*-дивинилбензолом в бензоле в вакууме с образованием желтого *п*-$C_{10}H_{10}Fe_2(CO)_6$ и оранжевого *м*-$C_{10}H_{10}Fe_2(CO)_6$ соответственно. Последнее соединение обычно более устойчиво; оно плавится с разложением при 135—136°. Образование изофталевой кислоты при окислении щелочными растворами перманганата калия служит доказательством его строения.

Реакции *п*-$C_{10}H_{10}Fe_2(CO)_6$ и *м*-$C_{10}H_{10}Fe_2(CO)_6$ с трифенилфосфином приводят с хорошим выходом к *транс*-$[P(C_6H_5)_3]_2Fe(CO)_3$ и, следовательно, подтверждают, что только $Fe(CO)_3$-группа координируется с ненасыщенными лигандами. Так как изомерные дивинилбензолы содержат систему из десяти π-электронов, теоретически возможен случай, когда они связаны с одной группой $Fe(CO)_3$ и с одной группой $Fe(CO)_2$. Тем не менее этого, по-видимому, не происходит, так как при реакции комплексов с иодом выделяется шесть молекул окиси углерода. Наличие двух полос СО-колебаний при 2035 и 1975 *см*$^{-1}$ в спектре *п*-$C_{10}H_{10}Fe_2(CO)_6$ и при 2045 и 1985 *см*$^{-1}$ в спектре *м*-$C_{10}H_{10}Fe_2(CO)_6$ согласуется с присутствием только $Fe(CO)_3$-групп. Свободная двойная связь характеризуется поглощением в области ~1600 *см*$^{-1}$. Вероятно, в обоих изомерных комплексах атомы металла связаны с одной винильной группой и с одной двойной связью ароматического цикла, но нельзя полностью исключить возможность того, что одна из винильных групп остается некоординированной [313]. Исследования ЯМР-спектров, несомненно, показывают, что в 1-винилнафталинтрикарбонилжелезе, полученном из $Fe_3(CO)_{12}$ и 1-винилнафталина в циклогексане [494], винильная группа координирована с металлом,

Взаимодействие $Fe(CO)_5$ с 1-винилциклогексеном-3 при УФ-облучении [44] приводит к образованию продукта эмпирической формулы $C_8H_{12}Fe(CO)_3$. Желтое диамагнитное маслообразное вещество обладает характерным запахом и несколько неустойчиво на воздухе. Его дипольный момент в бензоле составляет 2,94D. В ЯМР-спектре имеются четыре группы сигналов протонов (в бензоле при $\tau=4{,}9$; 7,1; 8,4 и 9,0 с отношением интенсивностей 2 : 1 : 6 : 3); однако на этом основании нельзя сделать каких-либо определенных выводов о конфигурации олефинового лиганда.

Один из олефинов C_9H_{12} — *цис, цис, цис*-циклононатриен-1, 4, 7 взаимодействует с нитратом серебра и гексакарбонилом молибдена, образуя соответственно соединения $C_9H_{12} \cdot 3AgNO_3$ и

Рис. 78а, 78б

$C_9H_{12}Mo(CO)_3$. Детальные исследования ЯМР-спектров приводят к тому заключению, что в обоих комплексах триен координирован металлом в конформации короны [520]. В $C_9H_{12} \cdot 3AgNO_3$ ионы серебра, возможно, занимают *экзо*-положение (см. рис. 78, *а*), тогда как в $C_9H_{12}Mo(CO)_3$ молибден, по-видимому, связан посредством внутренней части π-орбитали (см. рис. 78, *б*). Предварительные результаты рентгенографического исследования согласуются с симметрией триена C_{3v} в аддукте с нитратом серебра. Связь цикл—серебро необычайно устойчива; например, температура разложения комплекса лежит при 248°, что значительно выше, чем температура разложения нитрата серебра [1]). Циклононатриен может быть количественно выделен из белого кристаллического $C_9H_{12} \cdot 3AgNO_3$ при обработке гидроокисью алюминия. $C_9H_{12}Mo(CO)_3$ — лимонно-желтое, устойчивое на воздухе твердое вещество, возгоняющееся в вакууме при 140° с разложением и неустойчивое в полярных органических растворителях. УФ-спектр раствора в циклогексане характеризуется двумя

[1]) Авторами монографии допущена ошибка. В отсутствие света нитрат серебра плавится без разложения при 212° и начинает разлагаться при 430—440°. На этом, в частности, основан применяемый в технологии метод отделения серебра от больших количеств меди и платиновых металлов. — *Прим. перев.*

максимумами при 257 и 352 *ммк*; в ИК-спектре появляются только две полосы валентных колебаний CO-групп при 1946 и 1840 *см*$^{-1}$, что согласуется с симметричной структурой циклического лиганда. Попытка выделить аналогичный комплекс хрома не увенчалась успехом [520].

16. Циклододекатриен-1,5,9-овые комплексы металлов

Циклододекатриены-1, 5, 9 являются самыми крупными из описанных к настоящему времени моноциклических олефиновых систем, образующих π-комплексы металлов. Два возможных стереоизомера — *транс, транс, транс*-$C_{12}H_{18}$ и *транс, транс, цис*-$C_{12}H_{18}$ образуются с хорошим выходом при тримеризации бутадиена с катализатором Циглера, содержащим хром или титан (например, $CrO_2Cl_2/Al(C_2H_5)_3$ или $TiCl_4/Al(C_2H_5)_2Cl$). Этот синтез, по-видимому, протекает через три стадии: 1) образование C_4H_6-содержащего π-комплекса с переходным металлом катализатора; 2) C—C-связывание предварительно ориентированных молекул C_4H_6, сопровождаемое замыканием цикла; 3) выделение образующегося циклододекатриена и замещение бутадиеном [427—429, 433]. Эту схему пока не удается подтвердить непосредственно, например выделив комплексы хрома или титана с C_4H_6 или $C_{12}H_{18}$, но она подтверждается образованием *бис*-(гексаметилбензол)хрома, если вместо бутадиена использовать бутин-2 [433].

Как показали дальнейшие исследования, никель в некоторых условиях также служит очень эффективным катализатором специфической циклоолигомеризации бутадиена, которая может привести к образованию преимущественно *транс, транс, транс*-циклододекатриена-1, 5, 9 или циклооктадиена-1, 5 [428, 429, 435]. В этом случае удается выделить промежуточный олефиновый комплекс металла, который, несомненно, играет важную роль в синтезе $C_{12}H_{18}$ [428]. Этот комплекс образуется при обработке ацетилацетоната никеля в эфире алюминийалкилами в присутствии *транс, транс, транс*-$C_{12}H_{18}$. Неустойчивые на воздухе темно-красные иглы $NiC_{12}H_{18}$ могут возгоняться в вакууме. Они разлагаются при 140—150° с образованием никелевого зеркала и постепенным отщеплением циклододекатриена. В эфирном растворе $NiC_{12}H_{18}$ быстро взаимодействует с водородом, в результате реакции получаются циклододекан и металлический никель. ИК-спектры показывают, что все три двойные связи принимают участие в образовании связей с металлом и что, следовательно, возможна структура, показанная на рис. 79. Однако пока не известно, находится ли атом никеля в центре цикла или он локализован над циклом. Ответ на этот вопрос, вероятно,

будет получен в результате рентгенографического исследования [429].

Так как атом никеля в $NiC_{12}H_{18}$ содержит только 16 электронов, он может вступать в реакции с донорами электронов. Например, при —80° он присоединяет одну молекулу окиси углерода с образованием белых быстро разлагающихся при комнатной температуре кристаллов [429]:

$$4NiC_{12}H_{18}(CO) \longrightarrow 4C_{12}H_{18} + Ni(CO)_4 + 3Ni.$$

Устойчивый аддукт состава 1 : 1 получен из $NiC_{12}H_{18}$ и трифенилфосфина [434]. Олефины также могут заполнять свободные орбитали металла и, если они присутствуют в достаточном избытке, могут замещать циклододекатриен. Например, взаимодействие $NiC_{12}H_{18}$ с циклооктадиеном-1, 5 в эфире приводит к образованию $Ni(C_8H_{12})_2$; реакция с циклооктатетраеном при —40° дает $Ni(C_8H_8)_2$, тогда как при комнатной температуре образуется NiC_8H_8 [428, 429]. Бутадиен реагирует с $NiC_{12}H_{18}$ при комнатной температуре с образованием циклододекатриена, но при —40° он дает изомерное соединение $NiC_{12}H_{18}$, ненасыщенный лиганд которого, по-видимому, содержит две концевые π-аллильные группы [429, 434]. Полимерный $[C_{12}H_{17}RhCl_2]_n$, образующийся при взаимодействии *транс, транс, транс*-$C_{12}H_{18}$ с раствором $RhCl_3$ в этиловом спирте, также содержит π-аллильный лиганд [347]; он будет детально описан в главе V.

Рис. 79.

Взаимодействие *транс, транс, транс*-$C_{12}H_{18}$ с гексакарбонилами металлов VI группы при различных температурах до сих пор было неосуществимо. Однако реакция с $Fe(CO)_5$ под давлением при 130° приводила к образованию оранжево-красного жидкого $C_{12}H_{18}Fe(CO)_3$ [195]. Дипольный момент этого соединения в бензоле составляет 2,85D. В ИК-спектре при ~1600 $см^{-1}$ имеется полоса, отвечающая некоординированной двойной связи циклододекатриена; наличие такой связи также показано опытами по гидрированию. Ярко-желтый дихлороциклододекатриен-1, 5, 9-палладий получают из $[(C_6H_5CN)_2PdCl_2]$ и $C_{12}H_{18}$ в бензоле [483].

транс, транс, транс-$C_{12}H_{18}$ и *транс, транс, цис*-$C_{12}H_{18}$ дают также аддукты с галогенидами одновалентной меди и нитратом серебра. Соединения $C_{12}H_{18}\cdot 2CuX$ (X = Cl, Br) получены в виде белых кристаллов при пропускании двуокиси серы в этанольный раствор соответствующего галогенида двухвалентной меди в присутствии соответствующего олефина [217]. Из аддуктов нитрата серебра *транс, транс, транс*-$C_{12}H_{18}\cdot 3AgNO_3$ заметно устойчив, его можно выделить неизмененным из растворов в этиловом спирте [429]. *транс, транс, цис*-Циклододекатриен-1, 5, 9 взаимодействует с $AgNO_3$ с образованием трех различных веществ, каждое из которых содержит один, два и три иона серебра на одну молекулу координированного триена [429, 448, 484]. Как *транс, транс, цис*-$C_{12}H_{18}\cdot 2AgNO_3$ (т. пл. 149°), так и *транс, транс, цис*-$C_{12}H_{18}\cdot AgNO_3$ (т. пл. 166—167°) образуют орторомбические кристаллы; элементарная ячейка имеет следующие параметры: $a = 15{,}72$, $b = 17{,}62$, $c = 9{,}66$ Å и $a = 5{,}35$, $b = 15{,}34$, $c = 29{,}80$ Å соответственно [484]. *транс, транс, цис*-$C_{12}H_{18}\cdot 3AgNO_3$ медленно разлагается при комнатной температуре и отщепляет одну молекулу $AgNO_3$ при перекристаллизации из этилового спирта [429]. Все аддукты нитрата серебра отщепляют олефин под действием водного раствора NaCl.

17. Аценафтиленовые комплексы металлов

Аценафтилен (рис. 80), как и циклододекатриен-1, 5, 9, представляет собой ненасыщенный углеводород с 12 атомами углерода, но его молекула устойчива и относится к трициклической системе. Свойства аценафтилена как олефина проявляются, например, при взаимодействии с $Fe_3(CO)_{12}$, в результате которого образуется с выходом 15% красно-фиолетовое диамагнитное соединение $C_{12}H_8Fe_2(CO)_6$ [290]. В ИК-спектре этого совершенно устойчивого на воздухе соединения имеются две полосы при 2047 и 1985 $см^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям CO-групп, а в УФ-спектре наблюдаются два максимума при 227 и 330 *ммк*. Этот комплекс не присоединяет водород. В соответствии с правилом эффективного атомного номера каждому

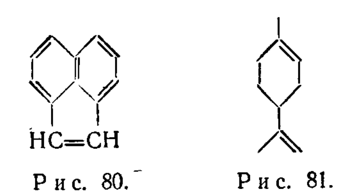


Рис. 80. Рис. 81.

атому железа не хватает только 4 электронов для заполнения его ячейки, так что в координированном аценафтилене, содержащем 12 π-электронов, две двойные связи остаются неиспользованными. Однако попытки провести его гидрирование оставались безуспешными. Возможно, вся система π-электронов аценафтилена участвует в образовании координационных связей [290].

Так как аценафтилен проявляет как ароматический, так и олефиновый характер, он взаимодействует в $Cr(CO)_6$ с образованием $C_{12}H_8Cr(CO)_3$, аналогичного трикарбонилбензолхрому [290].

18. Дипентеновые комплексы металлов

В настоящее время мало известно относительно способности дипентена (рис. 81) образовывать комплексы с металлами, описаны только производные платины. Соединение $C_{10}H_{16}PtCl_2$ впервые выделено Харашем и Ашфордом [276] в результате взаимодействия дипентена с $PtCl_4$ в ледяной уксусной кислоте или в присутствии сухого хлористого водорода. Хараш и Ашфорд попытались объяснить строение этого соединения по аналогии с другими полученными ими олефиновыми комплексами платины, считая, что углеводород образует σ-связи Pt—C и выступает в качестве мостика; они считали, что атомы хлора не могут образовывать мостики. Чатт и Уилкинс [59] выступили против этих представлений, которые не согласуются с высокой устойчивостью указанных соединений. Более того, они разработали новый препаративный метод получения этого вещества из соли Цейзе $[C_2H_4PtCl_2]_2$ при обработке этого соединения дипентеном в спирте [1]). Они выделили соединение β-$C_{10}H_{16}PtCl_2$, значительно отличающееся по своим свойствам от вещества α-$C_{10}H_{16}PtCl_2$, которое получается из $PtCl_4$ в ледяной уксусной кислоте. В табл. 19 приводятся свойства α- и β-комплексов.

Определить точный молекулярный вес α-$C_{10}H_{16}PtCl_2$ пока не удалось, так как оно обладает низкой растворимостью; строение этого соединения поэтому остается пока не выясненным. β-Изомер, также получающийся из дипентена и Na_2PtCl_4 в пропиловом спирте [55], определенно мономерен в бензоле. Его строение, вероятно, близко к строению тех из остальных дигалогенолефиновых комплексов платины, в которых осуществляется плоское квадратное расположение хелатных диеновых лигандов относительно металла. Комплекс β-$C_{10}H_{16}PtCl_2$, суспендированный в метиловом спирте, в присутствии безводного карбоната натрия

[1]) Авторы монографии допускают неточность. Соль Цейзе имеет формулу $K[C_2H_4PtCl_3]$. — *Прим. перев.*

Таблица 19

ДИПЕНТЕНПЛАТИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ

	α-$C_{10}H_{16}PtCl_2$	β-$C_{10}H_{16}PtCl_2$
Метод получения	$C_{10}H_{16} + PtCl_4$ в CH_3COOH	$C_{10}H_{16} + [C_2H_4PtCl_2]_2$
Температура разложения, °C	148—149	171—172
Цвет	Бледно-желтый	Бледно-кремовый
Форма кристаллов	Ромбические (∠ 77—78°)	Иглы
Растворимость в органических растворителях	Низкая	Хорошая
Взаимодействие с NaI в ацетоне	Быстрое разложение	Оранжево-красный $C_{10}H_{16}PtI_2$

образует димерное метоксипроизводное $[(C_{10}H_{16}OCH_3)PtCl]_2$, которое аналогично алкоксипроизводному, получающемуся из $C_8H_{12}PtCl_2$ и $C_{10}H_{12}PtCl_2$ [55].

19. Дициклопентадиеновые комплексы металлов

Дициклопентадиен самопроизвольно образуется из двух молекул циклопентадиена по реакции Дильса — Альдера при комнатной температуре. По этой причине он может вступать в многочисленные реакции, в которые не вступает мономер из-за его ярко выраженной тенденции к полимеризации. Среди комплексов металлов с ди- и олигоолефинами дициклопентадиен представляет особенный интерес, так как первым из описанных в литературе комплексов металлов с диолефинами явилась дихлородициклопентадиенплатина. В оригинальной статье, опубликованной в 1908 г., Гофманн и Нарбутт писали, что этот комплекс образует сростки игл, имеющих интенсивную интерференционную окраску в поляризованном свете [244].

Получение этого соединения из K_2PtCl_4 и $C_{10}H_{12}$ и первоначальные представления о его строении уже кратко рассматривались в главе II. Как ни странно, долгое время (почти 50 лет) считалось, что необычайная устойчивость $C_{10}H_{12}PtCl_2$ объясняется образованием σ-связи между металлом и углеродом олефиновой системы (рис. 82). Так было вплоть до 1956 г., пока Дойл и Джонассен [111] не рассмотрели эту проблему вновь. Они предложили структуру, показанную на рис. 83. В своих представлениях они опирались на следующие данные: а) ИК-спектры не содержат полос поглощения, соответствую-

щих несвязанной двойной связи; б) дипольный момент имеет довольно большую величину (~13 D); в) в хлороформе соединение мономерно; г) атомы хлора легко вступают в реакцию внутрисферного замещения, например, с другими галогенами. Это последнее свойство обусловлено присутствием в *транс*-положении к галогенам координированных олефинов, характеризующихся высоким трансвлиянием.

Рентгенографическое исследование окончательно подтвердило это строение. Дициклопентадиен связан с платиной в *эндо*-конфигурации, но платина расположена несимметрично относительно лигандов, так как длины двух связей Pt—Cl различны

Рис. 82.

Рис. 83.

(2,28 и 2,37 Å). Орторомбическая элементарная ячейка $C_{10}H_{12}PtCl_2$ имеет следующие параметры: $a=9{,}60$; $b=12{,}94$, $c=16{,}98$ Å; она содержит восемь молекул.

Как и другие дихлородиолефиновые комплексы платины, $C_{10}H_{12}PtCl_2$ также образует димерные алкоксипроизводные. Гофманн и Нарбутт [244] выделили $[(C_{10}H_{12}OCH_3)PtCl]_2$ и $[(C_{10}H_{12}OC_2H_5)PtCl]_2$ при взаимодействии K_2PtCl_4 с $C_{10}H_{12}$ в водном метиловом или этиловом спиртах. При обработке этих соединений 20%-ной HCl образуется $C_{10}H_{12}PtCl_2$. Если вместо этилового или метилового спиртов использовать пропиловый спирт, прямо образуется диеновый комплекс. Чатт и Венанци открыли общеприменимый метод получения алкоксипроизводных при взаимодействии $C_{10}H_{12}PtCl_2$ с соответствующим спиртом в присутствии слабых оснований, например ацетата или карбоната натрия [55]. В этом случае комплексообразование протекает значительно более легко, чем получение $C_8H_{12}PtCl_2$ или $C_{10}H_{16}PtCl_2$.

$$2C_{10}H_{12}PtCl_2 + 2ROH + 2Na_2CO_3 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [(C_{10}H_{12}OR)\,PtCl]_2 + 2NaCl + 2NaHCO_3.$$

Желтый $C_{10}H_{12}PtBr_2$ и оранжево-желтый $C_{10}H_{12}PtI_2$ получены из $C_{10}H_{12}PtCl_2$ и LiBr или LiI в ацетоне [55]. Они менее устойчивы, чем хлор-комплекс. $C_{10}H_{12}PtI_2$ взаимодействует с CH_3Li с образованием небольших количеств $C_{10}H_{12}Pt(CH)_3I$ [293]. Белое кристаллическое твердое вещество $C_{10}H_{12}Pt(SCN)_2$, обра-

зующееся из $C_{10}H_{12}PtCl_2$ и NaSCN в ацетоне, по-видимому, имеет другое строение, чем дигалогенодициклопентадиенплатина. Его ИК-спектры содержат две интенсивные полосы при 2159 и 2055 *см*$^{-1}$, что указывает на присутствие мостиковых и концевых роданогрупп. Следовательно, формулу этого соединения лучше писать $[C_{10}H_{12}Pt(SCN)_2PtC_{10}H_{12}](SCN)_2$ [55].

Дихлороциклопентадиенпалладий очень похож на $C_{10}H_{12}PtCl_2$, он может быть получен либо при реакции внутрисферного замещения из $[(C_6H_5CN)_2PdCl_2]$ и $C_{10}H_{12}$, либо из Na_2PdCl_4 и $C_{10}H_{12}$ в ацетоне [56]. Если последнюю реакцию проводить в спиртовом растворе, сразу же образуются алкоксипроизводные. Они значительно менее устойчивы, чем аналогичные соединения платины, и под действием HCl быстро превращаются в диеновый комплекс. Желтое устойчивое на воздухе соединение эмпирической формулы $C_{18}H_{24}PdCl_2$ можно рассматривать как производное $C_{10}H_{12}PdCl_2$, так как большинство свойств у этих соединений сходно. Оно образуется при взаимодействии $Pd(CO)Cl_2$ со спиро[4, 4]нонадиеном-1, 3 (см. раздел IV. 2). ИК-спектры этого комплекса не содержат полос поглощения в области колебаний двойной связи C=C, так что координация двух мономерных C_9H_{12}-групп исключена. Спиро[4, 4]нонадиен-1, 3 подобно незамещенному циклопентадиену проявляет при более высоких температурах склонность к димеризации [164, 423].

$C_{10}H_{12}$ взаимодействует с $RhCl_3$ в спиртовом растворе с образованием оранжевого кристаллического $(C_{10}H_{12}RhCl)_2$, термически устойчивого вплоть до ~205° [58]. Известны два дициклопентадиенрениевых комплекса, но они детально не охарактеризованы; один из этих комплексов черный $(C_{10}H_{12})_2ReCl_2$ получают из $ReCl_3$ и $(C_{10}H_{12})_2Re[P(C_6H_5)_3]Cl$, а второй комплекс — из $[P(C_6H_5)_3]ReCl_3$. Первый комплекс нерастворим в любых растворителях и, следовательно, по-видимому, полимерен, тогда как последний легко растворим [68]. Оба соединения особенно интересны тем, что содержат металл в состояниях окисления +1 и +2, необычных для рения, и стабилизированы в результате образования π-комплексов. $C_{10}H_{12}Ni(DQ)$ уже обсуждался в разделе IV. 7.

К настоящему времени известен единственный дициклопентадиен*карбонильный* комплекс металла — желтый кристаллический $C_{10}H_{12}MnC_5H_5(CO)_2$, выделенный приблизительно с 20%-ным выходом из облученного раствора $C_5H_5Mn(CO)_3$ и $C_{10}H_{12}$ в гексане [142]. Его можно получить с несколько более низким выходом при фотохимическом взаимодействии $C_5H_5Mn(CO)_3$ с мономерным циклопентадиеном. В этом случае комплексообразование, очевидно, сопровождается димеризацией диена. Спектры $C_{10}H_{12}MnC_5H_5(CO)_2$ убедительно показывают,

что координированный лиганд $C_{10}H_{12}$ присоединен к металлу посредством двойной связи бициклогептена, а не циклопентена. Например, ИК-спектр комплекса содержит полосу поглощения при 1610 *см*$^{-1}$ (ср. с ИК-спектром циклопентена: 1616 *см*$^{-1}$), но не содержит полос в области ~1570 *см*$^{-1}$, характерных для норборнена (1568 *см*$^{-1}$) или свободного дициклопентадиена (1572 *см*$^{-1}$).

Так как в ЯМР-спектрах сигнал протонов мостиковой метиленовой группы расщепляется на два, представляется вероятным, что атом марганца лежит ближе к этой метиленовой группе, т. е. в «*экзо*»-положении относительно норборненового фрагмента дициклопентадиена. Такие же доводы выдвигались при обсуждении структуры нор-$C_7H_8MnC_5H_5(CO)_2$. Свободная двойная связь в $C_{10}H_{12}MnC_5H_5(CO)_2$ легко может быть подвергнута гидрированию в присутствии никеля Ренея с образованием $C_{10}H_{14}MnC_5H_5(CO)_2$.

Наконец, известно несколько аддуктов $C_{10}H_{12}$ с солями серебра и галогенидами одновалентной меди, в которых осуществляется лишь слабая связь между диеном и металлом. $C_{10}H_{12} \cdot AgNO_3$ и $C_{10}H_{12} \cdot AgClO_4$ представляют собой белые неустойчивые твердые вещества, разлагающиеся в водном растворе с выделением диолефина [445]. Аналогичным образом белый аддукт 1 : 1 хлорида и бромида меди(I) легко отщепляет дициклопентадиен при нагревании или при стоянии на воздухе [217, 372]. Атомы меди, по-видимому, координируют только одну двойную связь $C_{10}H_{12}$, так как ИК-спектр содержит полосу поглощения валентных колебаний связи C=C при 1622 *см*$^{-1}$. $C_{10}H_{12} \cdot CuCl$ образует тетрагональные кристаллы с 32 молекулами в элементарной ячейке [217].

20. Бутадиен-1, 3-овые комплексы металлов

Бутадиен-1, 3 представляет собой легкодоступный диолефин, который уже давно используется в химии π-комплексов. О получении первого олефинпроизводного карбонила металла $C_4H_6Fe(CO)_3$ уже упоминалось в кратком обзоре, входящем в главу I, наряду с многочисленными ссылками на работы русских ученых, касающихся бутадиен-1, 3-овых комплексов платины. В настоящее время ряд атомов металлов, образующих связи с C_4H_6 простирается от V через Mo, Mn, Fe, Co, Rh и Pt к Cu.

$C_4H_6Fe(CO)_3$ занимает особое место в этом ряду, так как он не только первый, но и наиболее тщательно исследованный бутадиен-1, 3-овый комплекс металла. Получают его в виде желтой диамагнитной жидкости с неприятным запахом, затвердевающей при +19° и легко растворяющейся в органических растворителях. $C_4H_6Fe(CO)_3$ легко без изменения выделяется из раствора в пиридине, ледяной уксусной или концентрированной серной кислоте. На него не действует активный водород и малеиновый ангидрид в кипящем бензоле [218].

Все эти свойства $C_4H_6Fe(CO)_3$ не согласуются с первоначально принятой структурой, показанной на рис. 84 [361]. Этот комплекс содержит σ-связи Fe—C; и поэтому при повторных исследованиях в 1958 г. Халам и Посон предположили образование связей между олефиновым лигандом и металлом по типу тех, которые осуществляются в ферроцене (рис. 85). Они предположили, что: а) C_4H_6 присутствует в плоской *цис*-конфигурации; б) атом железа равно отстоит от четырех атомов углерода бутадиена; в) π-электроны бутадиена-1, 3 полностью делокализованы у четырех атомов углерода.

Рис. 84. Рис. 85. Рис. 86.

Эти представления полностью согласуются с результатами рентгеноструктурного исследования [327, 328]. Фактически связанный бутадиен-1, 3 находится в *цис*-форме и является совершенно плоским, хотя плоскость C_4H_6 не параллельна плоскости, содержащей три атома углерода $Fe(CO)_3$-группы. Все длины связей C—C в бутадиене-1, 3 равны, как и следовало ожидать, при условии осуществления полной делокализации π-электронов. Эти связи несколько короче 1,45 и 1,46 Å, чем этого можно было бы ожидать для одинарной связи, образующейся между двумя sp^2-гибридизованными атомами углерода. Угол между связями C—C—C составляет 118°; это хорошо согласуется с такого типа гибридизацией. Атом железа приблизительно равно отстоит от всех атомов углерода диена (~2,1 Å), но он ближе к центрам связей бутадиена-1, 3, чем к самим атомам углерода. Предполагают [328], что величины расстояний Fe—C исключают возможность образования σ-связей между атомами металла и атомами углерода. Бутадиен-1, 3 занимает два координационных места; его концевые атомы углерода образуют

тетрагональную пирамиду с атомами углерода карбонильных групп (рис. 86), и металл приподнят на $\sim$0,2 Å над основанием пирамиды (рис. 86). $C_4H_6Fe(CO)_3$ кристаллизуется в орторомбической системе пространственной группы *Pnma*; в его элементарную ячейку входят четыре молекулы. Размеры элементарной ячейки следующие: $a=11{,}6$; $b=11{,}1$; $c=6{,}2$ Å (см. [327, 328]).

Спектры $C_4H_6Fe(CO)_3$ хорошо согласуются со структурой, показанной на рис. 86. В УФ-спектре комплекса при 211 *ммк* имеется интенсивный максимум поглощения, в свободном газообразном бутадиене такой же максимум наблюдается при 217 *ммк* [218]. В ИК-спектре имеются две полосы поглощения СО-группы при 2051 и 1978 $см^{-1}$, но отсутствуют полосы, соответствующие некоординированной двойной связи. Как и в спектрах других C_4H_6-производных комплексов, при 1464 $см^{-1}$ появляется полоса поглощения валентных колебаний координированных двойных связей [218]. Исследования ЯМР-спектров в бензоле и циклогексане показали, что появляются сигналы трех протонов приблизительно равной интенсивности при $\tau=\sim4{,}7$; 8,3 и 9,8 [47, 211]. Резонансный сигнал в области более слабого поля относится к центральным протонам, а в более сильных полях — к протонам CH_2-групп. Заметное смещение сигналов этих концевых атомов водорода в область, соответствующую алифатическим протонам, по-видимому, обусловлено экранирующим влиянием, так как эти атомы водорода менее удалены от металла. Дипольный момент $C_4H_6Fe(CO)_3$ в бензоле составляет 2,15 D [333], что также хорошо согласуется со структурой, показанной на рис. 86. Спектры резонанса Мёссбауэра содержат две линии поглощения равной интенсивности [67 а].

Предпринимались многочисленные попытки заместить либо олефиновый лиганд, либо СО-группу в $C_4H_6Fe(CO)_3$. При нагревании соединения с циклопентадиеном не происходит образования $C_5H_6Fe(CO)_3$, но пятичленный цикл становится ароматическим и образуется устойчивый $[C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ [218]. Действие трифенилфосфина на $C_4H_6Fe(CO)_3$ ведет к образованию $[P(C_6H_5)_3]_3Fe(CO)_2$, причем происходит замещение молекул бутадиена-1,3 и окиси углерода [317]. В то же время диалкилфенилфосфонит $PC_6H_5(OR)_2$ замещает только одну СО-группу с образованием $C_4H_6Fe(CO)_2PC_6H_5(OR)_2$ [343]. $C_4H_6Fe(CO)_3$ дает с безводной HCl при комнатной температуре с умеренным выходом желто-коричневый твердый аддукт 1 : 1 [258]. Его свойства показывают, что он относится к π-аллильным комплексам, и, следовательно, его нужно рассматривать как $C_4H_7Fe(CO)_3Cl$. Соединение $C_4H_6Fe(CO)_3$ также взаимодействует с HBF_4, $HClO_4$ или $HSbCl_6$ с образованием солей катиона $[C_4H_7Fe(CO)_3]^+$ [120]. Другие методы получения π-аллиль-

ных комплексов железа, а также их свойства и реакции детально описаны в главе V.

Катион $[C_5H_5Fe(CO)_2C_4H_6]^+$ может быть получен из $C_5H_5Fe(CO)_2Br$, бутадиена-1,3 и акцепторов галогенид-ионов, например $ZnCl_2$, и может быть осажден из водного раствора, например гексафторфосфатом [134]. Бутадиен-1,3 действует как монодентатный лиганд, и, следовательно, в ИК-спектре при 1626 $см^{-1}$ наблюдается полоса поглощения, соответствующая свободной двойной связи. То же наблюдается в случае циклогексадиена-1,3 и его аналогичных производных. В последнее время описан бутадиен-1,3-овый комплекс $C_4H_6Fe(CO)_4$, где

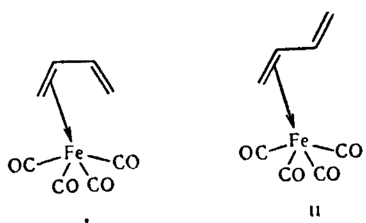


Рис. 87.

диен опять выступает в функции монодентатного лиганда. Это соединение образуется одновременно с двухъядерным $C_4H_6Fe_2(CO)_8$ и малыми количествами $C_4H_6Fe(CO)_3$ при пропускании бутадиена-1,3 в суспензию $Fe_2(CO)_9$ в гексане [333].

$$C_4H_6 + Fe_2(CO)_9 \longrightarrow C_4H_6Fe(CO)_4 + Fe(CO)_5,$$
$$C_4H_6 + 2Fe_2(CO)_9 \longrightarrow C_4H_6Fe_2(CO)_8 + 2Fe(CO)_5.$$

Оранжевый жидкий $C_4H_6Fe(CO)_4$ термически неустойчив и разлагается на воздухе и на свету. ИК-спектры этого соединения содержат три полосы поглощения валентных колебаний СО-группы при 2082, 2003 и 1980 $см^{-1}$, а также полосу при 1620 $см^{-1}$, соответствующую колебаниям двойной связи. Ни результаты изучения ИК-спектров, ни величина дипольного момента (1,94 D) не дают ясного представления о том, какую конфигурацию (*цис* или *транс*) имеет бутадиен-1,3, связанный с группой $Fe(CO)_4$ (рис. 87, I и II).

$C_4H_6Fe(CO)_4$ взаимодействует с HCl в гексане или четыреххлористом углероде, как и $C_4H_6Fe(CO)_3$, с образованием желтого вещества состава $[C_4H_7Fe(CO)_4]Cl$. По-видимому, реакция включает первоначальное протонирование атома железа и последующую перегруппировку с образованием катиона тетракарбонилметаллилжелеза [333, 334]. $[C_4H_7Fe(CO)_4]Cl$ быстро разлагается в твердом состоянии и в растворе. Основными

продуктами разложения являются $C_4H_7Fe(CO)_3Cl$ и $FeCl_2$ и небольшие количества газообразных продуктов.

В отличие от $C_4H_6Fe(CO)_4$ оранжево-желтый кристаллический $C_4H_6Fe_2(CO)_8$ в твердом состоянии совершенно устойчив на воздухе и на свету, лишь слегка растворим в органических растворителях и разлагается при нагревании выше 80°. Его ИК-спектры, как и спектры $C_4H_6Fe(CO)_4$, содержат полосы поглощения трех CO-групп при 2071, 2004 и 1980 *см*$^{-1}$, но не содержат полос в области 1600 *см*$^{-1}$, соответствующих колебаниям связи C=C. Его дипольный момент меньше, чем у $C_4H_6Fe(CO)_4$, но определен он не достаточно точно вследствие низкой растворимости комплекса. Предполагают, что можно исключить структуру, в которой обе $Fe(CO)_4$-группы располагаются по одну и ту же сторону, возможно, плоской молекулы бутадиена-1, 3.

Другой бутадиеновый-1, 3, комплекс $(C_4H_6)_6[Fe(CO)_8]_5$ упоминался в патенте [409]; необычный стехиометрический состав его вызывает некоторые сомнения, является ли этот комплекс истинным соединением. Возможно, что это кипящая при постоянной температуре смесь $C_4H_6Fe(CO)_3$ и трикарбонильного комплекса железа с димером бутадиена, которую не удается разделить фракционной перегонкой. Рейлен [361] описал примерно аналогичные продукты, образующиеся при взаимодействии $Fe(CO)_5$ с изопреном и 2, 3-диметилбутадиеном-1, 3. Эти продукты содержат примерно две молекулы диолефина на каждую $Fe(CO)_3$-группу и могут оказаться смесью производных трикарбонилжелеза и изопрена (или 2, 3-диметилбутадиена-1, 3) и их димеров. В 1961 г. было выделено чистое изопрентрикарбонилжелезо, представляющее собой оранжевое масло; оно образуется либо при облучении $Fe(CO)_5$ и C_5H_8, либо при реакции $Fe_3(CO)_{12}$ и C_5H_8 в кипящем бензоле [286]. ИК-спектр этого соединения содержит две полосы поглощения CO-групп при 2049 и 1980 *см*$^{-1}$, подобные полосы имеются и в спектре $C_4H_6Fe(CO)_3$ (2051 и 1978 *см*$^{-1}$). ЯМР-спектр $C_5H_8Fe(CO)_3$ (табл. 20) очень тщательно изучен, как и ЯМР-спектр 2, 3-диметилбутадиен-1, 3-трикарбонилжелеза. Оба спектра также были рассчитаны с использованием предполагаемах значений величин химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия [275]. При этом наблюдалось хорошее совпадение теоретических и экспериментальных данных. Сравнение констант спин-спинового взаимодействия свободного изопрена и координированного изопрена в $C_5H_8Fe(CO)_3$ подтверждает, что здесь, как и в $C_4H_6Fe(CO)_3$, присутствует полностью делокализованная система π-электронов.

Известны фенилзамещенные производные $C_4H_6Fe(CO)_3$ с одной, двумя и четырьмя фенильными группами в качестве заме-

стителей в молекуле бутадиена. Самый простой из них $C_6H_5C_4H_5Fe(CO)_3$ образуется непосредственно из $Fe(CO)_5$ и 1-фенилбутадиена-1, 3. Он взаимодействует с HBF_4 с образованием солей, содержащих в качестве катиона трикарбонил-1-метил-1-фенил-π-аллилжелезо [120]. В реакциях замещения в ароматическом цикле $C_6H_5C_4H_5Fe(CO)_3$ остаток диентрикарбонилжелеза оказывает активирующее влияние и направляет вступающие заместители преимущественно в *пара*-положение [119]. Трикарбонил-1, 2, 3, 4-тетрафенилбутадиен-1, 3-железо первоначально

Рис. 88.

было получено при действии веществ с основными свойствами на комплекс $[C_2(C_6H_5)_2]_2Fe_2(CO)_6$, образующийся из дифенилацетилена и $Fe(CO)_5$ (см. раздел IV. 5) [248, 368]. Он также образуется с высоким выходом, непосредственно при реакции между $Fe(CO)_5$ и диеном, индуцированной УФ-облучением [368].

Таблица 20

ДАННЫЕ ЯМР-СПЕКТРОВ ИЗОПРЕНТРИКАРБОНИЛЖЕЛЕЗА

Химический сдвиг, τ-значения	Интенсивность	Тонкая структура	Константы спин-спинового взаимодействия, *гц*	Отнесение (в соответствии с рис. 88)
4,13	1	Двойной дублет	$J_{2,3}=10,7$; $J_{1,3}=17,7$	H_3
5,49	1	Дублет	$J_{1,3}=17,7$	H_1
5,59	1	Дублет	$J_{2,3}=10,7$	H_2
5,65	1	Мультиплет		H_6
5,70	1	Мультиплет	$J_{5\text{-}CH_3}=-1,15$	H_5
8,79	3	Двойной дублет	$J_{6\text{-}CH_3}=-0,85$	CH_3

Очень интересный тип π-комплексов получен из 1, 4-дифенилбутадиена-1, 3. Это соединение реагирует с карбонилами железа как диен с образованием желто-оранжевого кристаллического $C_4H_4(C_6H_5)_2Fe(CO)_3$ [49, 313]. Однако при взаимодействии с $Cr(CO)_6$ 1, 4-дифенилбутадиен-1, 3 выступает как производное

12 Зак. 1361

бензола, образуя замещенные бензолтрикарбонильные комплексы хрома состава $C_4H_4(C_6H_5)_2Cr(CO)_3$ и $C_4H_4(C_6H_5)_2[Cr(CO)_3]_2$. Бутадиеновая группа в этом соединении, очевидно, не изменяется, так как дальнейшие реакции с $Fe(CO)_5$ или $Fe_3(CO)_{12}$ ведут к образованию смешанного хром- и железосодержащего комплекса 1,4-дифенилбутадиена-1,3 (рис. 89). $C_4H_4(C_6H_5)_2$ в этом случае проявляет свойства как олефиновой, так и ароматической системы; по-видимому, и другие замещенные ди- и олигоолефины могут выполнять такую двойную функцию. ИК-спектры $C_4H_4(C_6H_5)_2FeCr(CO)_6$ содержат полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям CO-группы, при

Рис. 89.

2045, 1970, 1905, 1895 и 1845 *см*$^{-1}$. Было высказано предположение [313], что сдвиг некоторых полос CO-групп в область, соответствующую валентным колебаниям мостиковой CO-группы, может происходить из-за уменьшения акцепторной способности органического лиганда в этом комплексе.

1,1′-Бициклоалкенилы, например 1,1′-бициклопентенил $C_{10}H_{14}$, 1,1′-бициклогексенил $C_{12}H_{18}$ и 1,1′-бициклогептенил $C_{14}H_{22}$, можно рассматривать как особые примеры замещенных бутадиенов. При взаимодействии с карбонилами железа они также дают соединения состава (диен)$Fe(CO)_3$. Это золотистый $[C_{10}H_{14}Fe(CO)_3]$, оранжевый $[C_{12}H_{18}Fe(CO)_3]$ и желтый $[C_{14}H_{22}Fe(CO)_3]$, устойчивые на воздухе очень низкоплавкие твердые вещества. Их ЯМР-спектры интерпретированы, причем эта интерпретация согласуется либо с предположением об одновременном σ- и π-связывании или с предположением о наличии только π-связывания между диеном и металлом. ИК-спектры, по-видимому, подтверждают образование связи смешанного типа, так как в области валентных колебаний CO-групп имеются три интенсивные полосы, что указывает на понижение локальной C_{3v}-симметрии групп трикарбонилжелеза. УФ-спектры этих трех комплексов очень похожи и содержат максимумы при 313 ($C_{10}H_{14}Fe(CO)_3$), 308 ($C_{12}H_{18}Fe(CO)_3$) и 297 *ммк* ($C_{14}H_{22}Fe(CO)_3$) [493].

За последние несколько лет синтезировано большое число бутадиен-1,3-овых производных не только железа, но и других

металлов при взаимодействии соответствующих карбонильных комплексов металлов с избытком бутадиена-1,3 в инертном растворителе. Активация УФ-облучением помогает получать вещества с хорошим выходом. Для отделения от непрореагировавших исходных веществ целесообразно проводить возгонку в вакууме или отделять их хроматографически. Комплексы, полученные с применением этих методик (табл. 21), как правило, устойчивы на воздухе, хорошо растворимы в полярных органических растворителях, при нагревании разлагаются с выделением металла. Соединения ванадия C_5H_5V(диен)$(CO)_2$ при обработке CO под давлением образуют $C_5H_5V(CO)_4$, тогда как при действии галогенов или смесей галогена с кислородом они превращаются в циклопентадиенильные комплексы типа $C_5H_5VX_3$ или $C_5H_5VOX_2$ [297].

Таблица 21

СВОЙСТВА БУТАДИЕН-1,3-ОВЫХ КОМПЛЕКСОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ УФ-ОБЛУЧЕНИИ

Лиганды	Соединение	Цвет	Температура возгонки, °C	Температура плавления, °C	Литература
Бутадиен-1,3	$C_5H_5VC_4H_6(CO)_2$	Красный	60—80	135—140 (разл.), выше 110° темнеет	144, 297
2,3-Диметилбутадиен-1,3	$C_5H_5VC_6H_{10}(CO)_2$	Красный	60—90	135—136 (разл.), выше 100° темнеет	144, 297
Бутадиен-1,3	$C_5H_5MnC_4H_6(CO)$	Красный	40—55	134—136 (разл.).	144, 239
Бутадиен-1,3	$(C_4H_6)_2Mo(CO)_2$	Янтарный	40—45	Разл. выше 110° с образованием $Mo(CO)_6$	144, 239, 297
Бутадиен-1,3	$[C_4H_6Co(CO)_2]_2$	Медный	60—80	Разл. выше 118°	145, 297
Изопрен	$[C_5H_8Co(CO)_2]_2$	Коричнево-красный		Разл. выше 108°	297
2,3-Диметилбутадиен-1,3	$C_5H_5CoH_6H_{10}$	Темно-красный	50—60	46—47 Разл. выше 130°	195
2,3-Диметилбутадиен-1,3	$C_5H_5RhC_6H_{10}$	Желтый	60—65	57,5	33

Характер связи бутадиен—металл, очевидно, остается тем же. В ЯМР-спектре каждого из незамещенных бутадиеновых комплексов (табл. 22) появляются три группы резонансных сигналов с соотношением интенсивностей 2 : 2 : 2. Здесь мы опять сталкиваемся с различием в химических сдвигах концевых протонов по сравнению с остальными протонами. Более того, положение сигналов протонов H_1 и H_6 в области исключительно сильных полей указывает на очень сильное экранирование металлом и, следовательно, на очень малую длину связи металл—водород. Знаменательно, что константы спин-спинового

Рис. 90.

взаимодействия $J_{1,2}$ и $J_{5,6}$ приблизительно равны нулю, так как это указывает, что угол между этими атомами водорода и атомами углерода, к которому они присоединены, составляет $\sim 120°$ [215]. Это согласуется с sp^2-гибридизацией атомов углерода и, следовательно, подтверждает, что молекула C_4H_6 совершенно плоская.

Таблица 22

ДАННЫЕ ЯМР-СПЕКТРОВ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ С НЕЗАМЕЩЕННЫМИ БУТАДИЕНАМИ-1,3 (В БЕНЗОЛЕ) [239, 297]

$C_5H_5VC_4H_6(CO)_2$	τ:	5,6 (2)	6,4 (5)	7,8 (2)	10,2 (2)
$C_5H_5MnC_4H_6(CO)$	τ:	5,3 (2)	6,4 (5)	8,2 (2)	11,6 (2)
$(C_4H_6)_2Mo(CO)_2$	τ:	5,8 (2)		8,6 (2)	9,8 (2)
$[C_4H_6Co(CO)_2]_2$	τ:	6,0 (2)		8,3 (2)	9,3 (2)
Тонкая структура		Сложный симметричный триплет		Двойной дублет	Двойной дублет
Отнесение (в соответствии с рис. 90)		$H_{3,4}$		$H_{2,5}$	$H_{1,6}$

Отнесение сигналов протонов в соответствии с рис. 90 подтверждается сравнением со спектрами соответствующих изопреновых и 2,3-диметилбутадиен-1,3-овых комплексов металлов (табл. 23). Здесь полоса, обусловленная центральными протонами H_3 и H_4, либо становится менее интенсивной, либо исчезает вовсе.

Таблица 23

СРАВНЕНИЕ ЯМР-СПЕКТРОВ КОМПЛЕКСОВ БУТАДИЕНА-1,3 И ЗАМЕЩЕННЫХ БУТАДИЕНОВ-1,3 (В БЕНЗОЛЕ) [297, 444]

Соединение	Химические сдвиги, τ-значение				
$[C_4H_6Co(CO)_2]_2$	6,0 (2)		8,3 (2)		9,3 (2)
$[C_5H_8Co(CO)_2]_2$	6,2 (1)		8,4 (2)	8,9 (3)	9,2 (2)
$[C_6H_{10}Co(CO)_2]_2$[a]			7,84 (2)	8,2 (6)	8,4 (2)
$C_5H_5VC_4H_6(CO)_2$	5,6 (2)	6,4 (5)	7,8 (2)		10,2 (2)
$C_5H_5VC_6H_{10}(CO)_2$		6,3 (5)	8,4 (2)	8,9 (6)	10,7 (2)

[a] Определения были проведены в хлороформе.

Почти во всех случаях ИК-спектры бутадиен-1,3-овых комплексов металлов имеют три характеристические полосы поглощения при ~ 1400 *см*$^{-1}$ (табл. 24); те из полос, которые лежат в области более высоких частот, относятся к валентным колебаниям координированных двойных связей, а две другие полосы вызваны деформационными колебаниями CH-групп [181]. Оказывается, что положение полос C=C показывает, что прочность связи бутадиен—металл в этих комплексах сравнима с прочностью связи в $C_4H_6Fe(CO)_3$.

Таблица 24

ДАННЫЕ ИК-СПЕКТРОВ БУТАДИЕН-1,3-ОВЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ

Соединение	Частоты колебаний, *см*$^{-1}$		Литература
	бутадиен-1,3	CO-группа	
$C_5H_5VC_4H_6(CO)_2$	1483 (в KBr)	1894 1818 (в KBr)	144, 297
$C_5H_5VC_6H_{10}(CO)_2$	1477 1381 (в KBr)	1898 1828 (в C_6H_{12})	144, 294
$C_5H_5MnC_4H_6(CO)$	1466 1422 1353 (в KBr)	1945 (в C_6H_{12})	144, 239
$(C_4H_6)_2Mo(CO)_2$	1466 1417 1362 (в KBr)	1980 1938 (в нуйоловой пасте)	144, 239, 297
$[C_4H_6Co(CO)_2]_2$	1477 1426 1372 (в KBr)	2038 2016 1822 (в C_6H_{12})	145, 297
$[C_5H_8Co(CO)_2]_2$	1481 1420 1379 (в KBr)	2036 2006 1814 (в C_6H_{12})	297
$[C_6H_{10}Co(CO)_2]_2$	1480 1430 1382 (в CS_2 или CCl_4)	2025 2005 1805 (в CS_2 или CCl_4)	444

Строение перечисленных бутадиен-1,3-овых комплексов металлов обычно непосредственно обусловлено строением исходных карбонилов или циклопентадиенилкарбонилов металлов.

Строение $C_5H_5VC_4H_6(CO)_2$ (рис. 91), $C_5H_5VC_6H_{10}(CO)_2$ и $C_5H_5MnC_4H_6(CO)$ (рис. 92) установлено, по-видимому, лучше, чем для других комплексов [144]. $(C_4H_6)_2Mo(CO)_2$, легко получающийся из $C_6H_3(CH_3)_3Mo(CO)_3$, теоретически может существовать в двух формах, одна из которых содежит две группы CO в *транс*-, а другая — *цис*-положении в приблизительно октаэдрической молекуле. Появление в спектре двух полос валентных колебаний CO-связи исключает возможность *транс*-строения изомера и указывает на то, что соединение имеет структуру, показанную на рис. 93. Два бутадиен-1,3-карбонильных комплекса молибдена состава $C_4H_6Mo(CO)_5$ и $(C_4H_6)_2Mo(CO)_4$, образующиеся в качестве главных продуктов при реакции $Mo(CO)_6$

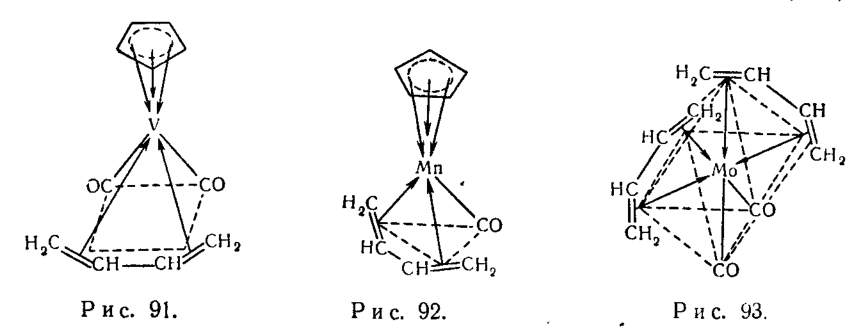


Рис. 91. Рис. 92. Рис. 93.

с C_4H_6 в гексане под действием УФ-облучения, были охарактеризованы частотами их валентных колебаний [394]. Соответствующие комплексы вольфрама $C_4H_6W(CO)_5$ и $(C_4H_6)_2W(CO)_4$ были выделены, но они оказались довольно неустойчивы, разлагались быстро на воздухе и в малой степени даже в атмосфере азота. Во всех этих соединениях бутадиен играет роль монодентатного лиганда; появление типичной полосы поглощения в ИК-спектрах при ~ 1620 *см*$^{-1}$ подтверждает это.

Установить строение комплексов кобальта намного труднее. ИК-спектры подтверждают присутствие как концевых, так и мостиковых CO-групп в соотношении 1 : 1, и, следовательно, возможны две структуры, схематически изображенные на рис. 94. Число нормальных колебаний, проявляющихся в ИК-спектре $[C_4H_6Co(CO)_2]_2$, и высокий дипольный момент этого соединения (3,39D) позволяют утверждать, что более вероятна структура I [297]. Более точную информацию о конфигурации мостиковой системы можно получить на основе рентгенографического исследования, которое предпринято в настоящее время.

бис-2,3-Диметилбутадиен-1,3-дикарбонилкобальт получают при нагревании $Co_2(CO)_8$ и C_6H_{10} в петролейном эфире в отсутствие УФ-облучения. Небольшие количества красного кристаллического продукта $C_6H_{10}Co_2(CO)_6$ также образуются при этой реакции и могут быть отделены от двухзамещенного продукта хроматографическим методом. Вследствие асимметрии молекулы $C_6H_{10}Co_2(CO)_6$ в ИК-спектре содержится большее число полос CO-группы (при 2087, 2046, 2021, 1850 и 1830 *см*$^{-1}$), чем в спектре $[C_6H_{10}Co(CO)_2]_2$ [444].

I II

Рис. 94.

Вещество, полученное из $Os_3(CO)_{12}$ и 2,3-диметилбутадиена-1,3, особенно интересно. Сначала предполагалось, что бесцветные возгоняющиеся кристаллы эмпирической формулы $C_{12}H_8O_6Os_2$ представляют собой гексакарбонил-2,3-диметилбутадиен-1,3-осмий [125]; позднее рентгенографические исследования показали, что это соединение обладает строением, показанным на рис. 95 [107, 326]. Одна группа $Os(CO)_3$ и 2,3-диметилбутадиен-1,3 образуют плоский пятичленный цикл в результате отщепления двух атомов водорода, в то время как вторая группа $Os(CO)_3$ координирует гетероцикл. Наблюдаемое расстояние Os—Os, равное 2,74 Å, наводит на мысль об образовании связи металл—металл. В то же время были известны аналогичные комплексы железа (см. раздел IV. 5), которые получали из алкинов, а не из диенов. Однако существует одно важное стереохимическое различие в том, что группа $Os(CO)_3$, присоединенная к гетероциклическому кольцу в $C_{12}H_8O_6Os_2$, повернута на 60° относительно координированной группы $Fe(CO)_3$, например, в

Рис. 95.

$C_{12}H_8O_8Fe_2$. То есть вокруг осмия осуществляется октаэдрическая координация, тогда как вокруг железа — тригонально призматическая. $C_{12}H_8O_6Os_2$ образует моноклинные кристаллы, относящиеся к пространственной группе $P2_1/n$. Элементарная ячейка характеризуется параметрами $a = 8{,}25$ Å; $b = 18{,}15$ Å; $c = 9{,}68$ Å и $\beta = 94{,}08°$ и содержит четыре молекулы [107].

Предполагалось, что в процессе синтеза циклододекатриена-1, 5, 9 из C_4H_6 в присутствии катализатора Циглера, содержащего никель (см. раздел IV. 16), происходит образование бутадиеновых комплексов никеля, но до сих пор не получено никаких доказательств их существования. Уже было указано, что при взаимодействии $NiC_{12}H_{18}$ с C_4H_6 образуются соединения π-аллильной, но не диеновой структуры.

Рис. 96.

Согласно литературным данным, платина — наиболее тяжелый аналог никеля — образует огромное число бутадиен-1, 3-овых комплексов. Однако в них стабилизация связей диен—металл осуществляется не за счет CO-групп, а за счет галогеногрупп. В частности, очень легко получаются соли аниона $[C_4H_6Pt_2Cl_6]^{2-}$, для которых Чатт [52] предложил структуру, показанную на рис. 96. Аммонийная соль $(NH_4)_2[C_4H_6Pt_2Cl_6]$ образуется в виде оранжево-желтых игл из подкисленного раствора $(NH_4)_2[PtCl_6]$ под действием бутадиена при низких температурах [197, 198]; ярко-оранжевое вещество $K_2[C_4H_6Pt_2Cl_6]$ образуется в аналогичных условиях из $K_2[PtCl_4]$ [59, 197, 385]. Оба вещества устойчивы в разбавленной соляной кислоте, но медленно разлагаются в нейтральном растворе. ИК-спектры калиевой соли содержат интенсивную полосу поглощения при 1475 $см^{-1}$, обусловленную координированными двойными связями [53]. Такая же полоса имеется в спектрах многочисленных бутадиеновых карбонилов металлов. Известны также пиридиниевая и тетрааминплатиновая соли аниона $[C_4H_6Pt_2Cl_6]^{2-}$. Последнюю можно выделить при взаимодействии $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ с $(NH_4)_2[C_4H_6Pt_2Cl_6]$ [197, 198]. Присутствие диеновых мостиков в $[C_4H_6Pt_2Cl_6]^{-2}$ подтверждается взаимодействием с этилендиамином, в результате ко-

торого получается полимерный продукт $[C_4H_6Pt_2Cl_4$(этилендиамин)$]_n$ (рис. 97) [202, 203, 205].

Комплексный анион $[C_4H_6Pt_2Cl_6]^{2-}$ можно использовать для дальнейшего получения неионных бутадиеновых платиновых комплексов. В нейтральном растворе взаимодействие $M_2[C_4H_6Pt_2Cl_6]$ ($M = NH_4$, K) с C_4H_6 приводит к образованию зелено-коричневого вещества — дихлоробутадиенплатины. Гельман считала, что это соединение представляет собой димер с

Рис. 97.

C_4H_6 в качестве мостиков [197, 198]. Вещество того же состава, но темного кирпичного цвета образуется из $[C_2H_4PtCl_2]_2$ и жидкого бутадиена в результате реакции внутрисферного замещения [385]. Это соединение, по-видимому, является менее устойчивым изомером зелено-коричневого вещества и, возможно, содержит мостики хлора. Это подтверждается тем, что в ИК-спектре содержится полоса при 1608 $см^{-1}$, характеристическая для

Рис. 98.

свободной двойной связи; это показывает, что бутадиен монодентатен. Если $(NH_4)_2[C_4H_6Pt_2Cl_6]$ вступает во взаимодействие с аммиаком, а не с бутадиеном, то после нейтрализации выделяются кристаллы вещества $[C_4H_6Pt_2Cl_4(NH_3)_2]$ цвета охры; принято считать, что в этом веществе нейтральные лиганды занимают *транс*-положение (см. формулу I на рис. 98) [197, 198]. Соответствующий светло-желтый *цис*-изомер (формула II на рис. 98) может быть получен из C_4H_6 и $NH_4[NH_3PtCl_3]$. Обсуждался вопрос об изомерии комплексов $[C_4H_6PtCl_2$(пиридин)$]$ и $[C_4H_6PtCl_2NH_3]$, в которых бутадиен также монодентатен [197—199]. *транс*-$[C_4H_6PtCl_2$(пиридин)$]$ и *транс*-$[C_4H_6PtCl_2NH_3]$ осаждаются при добавлении пиридина или аммиака к раствору

кислоты $H[C_4H_6PtCl_3]$, образующейся при обработке $[C_4H_6PtCl_2]_2$ горячей разбавленной соляной кислотой. Взаимодействие холодной HCl с *транс*-$[C_4H_6PtCl_2$(пиридин)] приводит к образованию пиридиниевой соли аниона $[C_4H_6PtCl_3]^-$ [197—199].

транс-$[C_4H_6Pt_2Cl_4$(пиридин)$_2]$ (см. I на рис. 98), аналогичный комплексу *транс*-$[C_4H_6Pt_2Cl_4(NH_3)_2]$, получается в виде оранжево-желтых кристаллов из $(NH_4)_2[C_4H_6Pt_2Cl_6]$ и пиридина [197, 198]. Также возможна обратная реакция с соляной кислотой с образованием пиридиниевой соли аниона $[C_4H_6Pt_2Cl_6]^{2-}$. С другой стороны, взаимодействие тиомочевины с *транс*-$[C_4H_6Pt_2Cl_4$(пиридин)$_2]$, как и с другими бутадиенгалогенопроизводными платины, ведет к замещению обоих галогенов и незаряженных лигандов с образованием [Pt(тиомочевина)$_4]Cl_2$ [197—199].

Димерный хлоробутадиенродий $[C_4H_6RhCl]_2$ образуется при восстановлении $RhCl_3$ хлоридом олова(II) в присутствии C_4H_6 [437]. Дихлоробутадиенпалладий, полученный при взаимодействии $[(C_6H_5CN)_2PdCl_2]$ с C_4H_6 в бензоле, первоначально рассматривался Слейдом и Джонассеном [385] как димер, а Котсом как мономер [66]. Однако ЯМР-спектры этого соединения показывают, что оно обладает π-аллильной, а не диеновой структурой [383], и, следовательно, детально обсуждается в дальнейшем в главе V.

Галогениды одновалентной меди образуют желтый аддукт с бутадиеном-1, 3, как в водном растворе, так и в отсутствие растворителя [206, 385]. Во всех этих соединениях олефин координируется двумя атомами меди. Комплекс $C_4H_6 \cdot 2CuCl \cdot 4H_2O$, ранее описанный в работе [294], может быть превращен в $C_4H_6 \cdot 2CuCl$ при действии спирта. Аналогичный аддукт CuCl и изопрена также известен [206].

Аддукт нитрата серебра с бутадиеном-1, 3 (бледно-желтого цвета) был получен при пропускании C_4H_6 через водный раствор нитрата серебра при комнатной температуре. Анализ и изучение давления диссоциации подтверждают присутствие смеси 50% аддукта 1 : 1 и 50% аддукта 1 : 2. Теплоты образования этих двух аддуктов, как было вычислено из равновесных значений, составляют 10,8 и 13,0 *ккал/моль* соответственно. Дальнейшее взаимодействие с бутадиеном-1, 3 ведет не к образованию индивидуального аддукта 1 : 2, а к полимеризации [295].

21. Пентадиеновые комплексы металлов

Известно, что в противоположность бутадиену пентадиен и его производные образуют π-комплексы металлов только с карбонилами железа. Комплексное соединение *транс*-1, 3-$C_5H_8Fe(CO)_3$, получающееся при взаимодействии с пентадиеном-1, 4, представляет собой желтое летучее масло [286, 318], по свойствам очень напоминающее $C_4H_6Fe(CO)_3$. То, что в этом соединении в качестве олефинового лиганда присутствует пентадиен-1, 3, было подтверждено реакцией с трифенилфосфином, при которой образовался только этот олефин. Попытки получить катион трикарбонил-*транс*-пентадиенилжелеза из *транс*-1, 3-$C_5H_8Fe(CO)_3$ путем связывания гидрид-иона трифенилметилтетрафторборатом до сих пор оставались безуспешными. Однако катион $[C_5H_7Fe(CO)_3]^+$ можно выделить с количественным выходом при обработке трикарбонил-*транс*-пентадиен-2, 4-ол-1-железа такими сильными кислотами, как $HClO_4$, HBF_4 или HPF_6 [305, 306]. *цис*-Конфигурация пентадиенильного остатка в этом соединении подтверждена исследованием ЯМР-спектров перхлората.

Рис. 99.

В ЯМР-спектре наблюдаются четыре совершенно отдельных симметричных сигнала с отношением интенсивностей $1(H_3) : 2(H_{2,4}) : 2(H_{1,5}) : 2(H_{1,5})$. Отнесение дано в соответствии с рис. 99.

Желтые диамагнитные соли катиона $[C_5H_7Fe(CO)_3]^+$ растворимы только в полярных органических растворителях. В воде они легко превращаются в трикарбонил-*транс*-пентадиен-2, 4-ол-1-железо, которое также образуется при прямом взаимодействии $Fe(CO)_5$ с *транс*-пентадиен-2, 4-олом-1 [306].

Реакции катиона $[C_5H_7Fe(CO)_3]^+$ с нуклеофильными реагентами не всегда сопровождаются перегруппировкой, как это показано, например, при взаимодействии с $NaBH_4$, приводящем к образованию смеси изомерных пентадиентрикарбонильных комплексов железа. В соответствии с анализом продуктов реакции расщепления (с помощью измерения давления насыщенного пара) эта смесь состоит из ~80% *цис*- и 20% *транс*-1, 3-$C_5H_8Fe(CO)_3$. Это единственный известный в настоящее время метод, который приводит к получению *цис*-1, 3-$C_5H_8Fe(CO)_3$. В противоположность *транс*-изомеру он легко взаимодействует с трифенилметилтетрафторборатом, образуя соли катиона *цис*-$[C_5H_7Fe(CO)_3]^+$ [306].

Катионный комплекс трикарбонил-1,5-диметилпентадиенилжелезо(III) получается в результате реакций, приведенных на рис. 100. Оба метода ведут к получению смеси диастереоизомеров *транс,транс*-гептадиен-3,5-ол-2-трикарбонилжелеза(II), которые, однако, при взаимодействии с HBF_4 образуют единственный продукт. Первоначальные представления о симметричном строении катиона III были основаны на изучении его ЯМР-спектров, содержащих четыре резонансных сигнала с отношением

Рис. 100.

интенсивностей 1 : 2 : 2 : 6. Для подтверждения обратимого образования *цис*-катиона III из *транс*-комплекса II Малер и Петти [306] предложили схему механизма, включающую образование гидратированного катиона π-аллилвинилтрикарбонилжелеза. В качестве промежуточного продукта замещенные пентадиены-1,3, перечисленные в табл. 25, также образуют устойчивые

Таблица 25

ЗАМЕЩЕННЫЕ ПЕНТАДИЕН-1,3-ТРИКАРБОНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА

Соединение[a]	Цвет	Т. пл., °С	Частоты валентных колебаний CO-группы, $см^{-1}$	
$(C_5H_7COOC_2H_5)Fe(CO)_3$	Желтый	49—51	2065	1995
$(C_5H_7CONH_2)Fe(CO)_3$	Желтый	132—134	2065	1995
$(C_5H_7COCH_3)Fe(CO)_3$	Желтый	31—33	2065	2000
$(C_5H_7CN)Fe(CO)_3$	Желтый	Жидкость	2070	2000
$(C_5H_7CHO)Fe(CO)_3$	Оранжевый	26—27	2070	2000

[a] $C_5H_7 = CH_3-CH=CH-CH=CH-$.

трикарбонильные комплексы железа. Эти соединения представляют собой летучие желтые или желто-оранжевые жидкие или низкоплавкие твердые вещества [286]. Представляется весьма интересным то обстоятельство, что кратные связи C=O и C≡N, сопряженные с диеновой системой, не участвуют в образовании координационных связей.

Диметилдивинилсилан (рис. 101) характеризуется той же длиной цепи, что и пентадиен-1,4, но в отличие от него содержит две двойные связи, разделенные гетероатомом. Этот олефин взаимодействует с гексакарбонилами вольфрама и молибдена в кипящем этилциклогексане с образованием желтых твердых веществ состава $C_8H_{12}SiM(CO)_4$ ($M = Mo, W$).

$$H_2C{=}CH{-}Si(CH_3)_2{-}CH{=}CH_2$$

Рис. 101.

Эти вещества обладают средней устойчивостью на воздухе и могут возгоняться в вакууме. ИК-спектр каждого из них содержит три полосы при ~2040, ~1940 и ~1910 $см^{-1}$, причем две последние полосы оказываются дублетами [316].

При действии метилтривинилсилана $(CH_2{=}CH)_3SiCH_3$ на $Mo(CO)_6$ или $W(CO)_6$ образуются в небольших количествах желтые неустойчивые на воздухе продукты, ИК-спектры которых очень похожи на спектры $C_8H_{12}SiMo(CO)_4$ и $C_8H_{12}SiW(CO)_4$. Возможно, здесь также только две двойные связи координируются атомом металла [291]. Производные диалкилдивинилолова в противоположность $(CH_2{=}CH)_2Si(CH_3)_2$ не образуют олефиновых комплексов с карбонилами металлов, но происходит отрыв винильных групп, например, с образованием димерного $[R_2SnFe(CO)_4]_2$ в случае $Fe(CO)_5$ [316].

22. Гексадиеновые комплексы металлов

Среди изомерных гексадиенов в качестве лигандов для получения олефиновых комплексов металлов до сих пор использовался главным образом $1,5\text{-}C_6H_{10}$(диаллил). Винштейн и Лукас [445] уже в 1938 г. описали белый весьма неустойчивый аддукт $1,5\text{-}C_6H_{10}$ с $AgClO_4$; этот аддукт был выделен при исследовании распределения гексадиена-1,5 между органической фазой, например четыреххлористым углеродом, и водными растворами солей серебра. Вскоре после этого Гельман получила различные типы производных гексадиен-1,5-платины, которые по

своему составу соответствуют аналогичным бутадиен-1,3-овым комплексам платины. По своему методу получения они также аналогичны этим комплексам. Например, 1,5-$C_6H_{10}PtCl_2$ образуется или при добавлении избытка гексадиена-1,5 к водному раствору K_2PtCl_4 [260], или, в меньших количествах, из 1,5-C_6H_{10} и Na_2PtCl_4 в пропиловом спирте [55]. Главным продуктом последней реакции является $Na_2[C_6H_{10}Pt_2Cl_6]$, тогда как в водной среде соответствующая калиевая соль присутствует только в качестве промежуточного продукта. Эту соль $K_2[C_6H_{10}Pt_2Cl_6]$ можно получить более просто в кислой среде или из $K[C_2H_4PtCl_3]$ путем замещения этилена гексадиеном-1,5. Анион $[C_6H_{10}Pt_2Cl_6]^{2-}$ может быть осажден в виде малорастворимой в воде соли тетраамминплатины.

Упоминавшийся выше желтый кристаллический комплекс 1,5-$C_6H_{10}PtCl_2$ термически устойчив вплоть до ~170° и легко растворим в хлороформе. В горячей воде наблюдается некоторое разложение. Это вещество определенно мономерно в бромоформе и характеризуется дипольным моментом, равным 6,1D [260], поэтому ему следует приписать структуру с плоским квадратным расположением лигандов у атома платины аналогично другим дигалогенодиолефиновым комплексам платины. Взаимодействие гексадиена-1,5 с K_2PtCl_4 в присутствии KI приводит к образованию оранжево-красного $C_6H_{10}PtI_2$ [260].

В двух других гексадиен-1,5-овых комплексах Pt молекула диолефина, по-видимому, является мостиковой. Поскольку желтый $[C_6H_{10}Pt_2Cl_4(\text{пиридин})_2]$ образуется из $[C_3H_6PtCl_2(\text{пиридин})]$ и 1,5-C_6H_{10}, полагают, что он имеет *транс*-строение; $[C_6H_{10}Pt_2Cl_4(NH_3)_2]$, образующийся из $[C_2H_4PtCl_2NH_3]$ и 1,5-C_6H_{10} в этаноле, должен быть его аналогом [200].

$(C_6H_{10}O)PtCl_2$ (вещество белого цвета) можно получить из K_2PtCl_4 и диаллилового эфира [260]. Напротив, действие дивинилового эфира или гексадиена-2,4 на K_2PtCl_4 приводит к восстановлению и образованию металлической платины. $[(C_6H_5CN)_2PdCl_2]$ взаимодействует с гексадиеном-1,5 в бензоле с образованием желто-коричневого кристаллического $C_6H_{10}PdCl_2$, строение которого, по-видимому, аналогично строению $C_6H_{10}PtCl_2$ [260].

Карбонильные комплексы металлов с 1,5-C_6H_{10} значительно менее устойчивы, чем их галогеновые аналоги. В литературе сообщалось о получении соединения 1,5-$C_6H_{10}W(CO)_4$ [315], но никаких аналитических или каких-либо других данных об этом соединении не указывалось. Взаимодействие гексадиена-1,5 с $Fe(CO)_5$ приводит к образованию смеси 1,3- и 2,4-$C_6H_{10}Fe(CO)_3$ [13]; это другой пример проявления у карбонилов железа тенденции вызывать сопряжение в несопряженных олефинах. Сама

по себе смесь изомеров $C_6H_{10}Fe(CO)_3$ может также вызывать изомеризацию, например изомеризацию 1,5-C_8H_{12} в 1,3-C_8H_{12} [315].

транс, *транс*-Гексадиен-2,4-ол-1-трикарбонилжелезо(I) образуется либо непосредственно из соответствующего спирта и $Fe(CO)_5$, либо в результате восстановления *транс,транс*-гексадиенальтрикарбонилжелеза боргидридом натрия [304, 305]. Подобно аналогичному комплексу *транс*-пентадиен-2,4-ола-1 это желтое кристаллическое вещество (т. пл. 37°) взаимодействует с $HClO_4$, HBF_4 и HPF_6 в уксусном ангидриде с образованием солей катиона трикарбонил-*син*-1-метилпентадиенилжелеза

Рис. 102.

$[C_6H_9Fe(CO)_3]^+$. ЯМР-спектры перхлората подтверждают *цис*-конфигурацию нециклической диенильной системы. Очень подробно были изучены химические свойства катиона $[C_6H_9Fe(CO)_3]^+$. Предполагают, что при гидролизе образуются желтые кристаллы (т. пл. 65°) изомера гексадиенового комплекса I, а именно *транс*-гексадиен-3,5-ол-2-трикарбонилжелеза II. Интересно, что получен только один из двух возможных диастереоизомеров соединения II. Не существует никаких заметных отличий между ИК-спектрами веществ I и II, и особенно в области валентных колебаний OH и CO. (I: $\nu_{OH}=3340$ *см*$^{-1}$; $\nu_{CO}=2049$, 1982, 1975 *см*$^{-1}$; II: $\nu_{OH}=3350$ *см*$^{-1}$; $\nu_{CO}=$ 2053, 1988, 1977 *см*$^{-1}$.)

Метокси- и этоксипроизводные могут быть получены соответственно при действии метилового и этилового спирта на $[C_6H_9Fe(CO)_3]BF_4$ [304]. Димеризация свободного радикала, образующегося при восстановлении соли катиона $[C_6H_9Fe(CO)_3]^+$ цинком или даже основаниями, такими, как KOH, приводит к образованию смеси диастереоизомеров соединения [173], приведенного на рис. 102. ИК- и ЯМР-спектры этих соединений практически идентичны, хотя температуры плавления отличаются на 20°. В разделе IV.9 уже обсуждалась димеризация подобного типа, протекающая при действии нуклеофильных реагентов на $[C_7H_7Cr(CO)_3]^+$.

При взаимодействии $[C_6H_9Fe(CO)_3]BF_4$ с $NaBH_4$ образуется смесь четырех изомерных гексадиентрикарбонильных комплексов железа [304]. Главной составной частью смеси является *цис*, *транс*-гексадиен-2, 4-трикарбонилжелезо, тогда как остальные, по-видимому, содержат в качестве лигандов *транс*-гексадиен-1, 3, *цис*-гексадиен-1, 3 и *транс*, *транс*-гексадиен-2, 4. Очевидно, присоединение гидрид-иона к катиону $C_6H_9Fe(CO)_3^+$ носит слабо избирательный характер. При действии трифенилметилтетрафторбората на смесь гексадиентрикарбонильных комплексов железа вновь удается получить катион $[C_6H_9Fe(CO)_3]^+$, но с выходом только около 35%. Это показывает, что в смеси присутствуют трикарбонильные комплексы железа, но геометрической инверсии лигандов не происходит.

23. Комплексы металлов с нециклическими триолефинами

Сообщения о том, что бутатриен — наиболее простой нециклический триолефин — образует π-комплексы металлов, появились после того, как при взаимодействии триена с избытком $Fe(CO)_5$ в кипящем этилциклогексане [503] был получен пентакарбонилтетрафенилбутатриендижелезо. Состав этого красного диамагнитного кристаллического соединения несколько неожиданный, и ничего не известно о характере связи атомов железа с кумуленовой системой. В ИК-спектре отсутствуют полосы поглощения, соответствующие мостиковым СО-группам, но содержатся валентные колебания концевых СО-групп при 2072, 2035, 1998 и 1988 *см*$^{-1}$. Тетрафенилаллен — другой олефин, содержащий смежные двойные связи, — взаимодействует с $Fe(CO)_5$ с образованием трикарбонильного комплекса железа $C_3(C_6H_5)_4Fe(CO)_3$. В ИК-спектре этого красного диамагнитного твердого вещества содержатся полосы поглощения СО-групп [2060, 1999 и 1985 *см*$^{-1}$], а в видимой области имеется интенсивный максимум при 468 *ммк* [503].

Из других нециклических триолефинов изомерные гексатриены-1, 3, 5 образуют различные комплексы с карбонилами железа. Например, при взаимодействии $Fe_3(CO)_{12}$ с *транс*-гексатриеном-1, 3, 5 образуется оранжево-красная жидкость неожиданного состава $(C_6H_8)_2Fe(CO)_3$ [447]. По-видимому, в этом комплексе димер, полученный из триена по реакции Дильса—Альдера, связан с металлом.

Если однако исходить из смеси изомерных *цис*- и *транс*-гексатриенов-1, 3, 5 и $Fe_2(CO)_9$, то образуются три продукта: трикарбонилгексатриен-1, 3, 5-железо, гептакарбонилгексатриен-1, 3, 5-дижелезо и октакарбонилгексатриен-1, 3, 5-дижелезо (табл. 26) [335]. Исследования ИК-спектров подтвердили существование четвертого соединения — тетракарбонилгексатриен-1, 3, 5-железа, что, однако, не было подтверждено другими методами анализа. Выходы продуктов реакции при 40° главным образом зависят от молярного соотношения $Fe_2(CO)_9$ и гексатриена-1, 3, 5.

Таблица 26

СВОЙСТВА ГЕКСАТРИЕН-1,3,5-КАРБОНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА

Физико-химические свойства	$C_6H_8Fe(CO)_3$	$C_6H_8Fe_2(CO)_7$	$C_6H_8Fe_2(CO)_8$
Цвет	Оранжево-желтый	Желтый	Желтый
Т. пл., °С	—	92—93	82,5—83
Т. кип., °С	48 (при 0,05 *мм рт. ст.*)	—	—
Дипольный момент (в бензоле), D	2,17 ± 0,05	1,56 ± 0,08	(2,4)
Частоты валентных колебаний СО-группы, *см*$^{-1}$	2050 1990 1975	2082 2047 2011 (плечо) 2005 1986 1976	2085 2075 2014 (плечо) 1994 1965 (плечо) 1950
Частоты валентных колебаний С=С, *см*$^{-1}$	1624	—	1622

Наиболее устойчивым из гексатриеновых-1, 3, 5 комплексов, перечисленных в табл. 26, оказывается 1, 3, 5-$C_6H_8Fe(CO)_3$ — жидкость, в которой группа $Fe(CO)_3$, по-видимому, присоединена к двум сопряженным двойным связям в *цис*-положении. Такое строение должно хорошо объяснять подобие ИК-спектров $C_4H_6Fe(CO)_3$ и 1, 3, 5-$C_6H_8Fe(CO)_3$. Комплекс 1, 3, 5-$C_6H_8Fe_2(CO)_8$, растворы которого очень чувствительны к воздействию воздуха и света, по своему составу напоминает другой бутадиен-1, 3-овый комплекс $C_4H_6Fe_2(CO)_8$. Однако их строение различно, так как его дипольный момент в бензоле составляет около 2,4 D, что указывает на *цис*- или приблизительно *цис*-положение двух остатков $Fe(CO)_4$. Такая конфигурация олефинового лиганда возможна в 1, 3, 5-$C_6H_8Fe_2(CO)_8$, так как атомы металла координируются с концевыми двойными связями гексатриена, что было показано исследованиями ИК- и ЯМР-спектров. *цис*-Расположение $Fe(CO)_4$-групп в $C_4H_6Fe_2(CO)_8$ должно было бы привести к возникновению сильных стерических препятствий. 1, 3, 5-$C_6H_8Fe_2(CO)_7$ по свойствам очень похож на 1, 3, 5-$C_6H_8Fe_2(CO)_8$. В этом соединении $Fe(CO)_3$-группа, по-видимому, связана с двумя сопряженными двойными связями, а группа $Fe(CO)_4$ присоединена к третьей концевой двойной связи.

Наблюдаемый момент составляет 1,56 D; это показывает, что олефин не является жестко связанным, так что, хотя образуется в основном *транс*-конфигурация, две половины молекулы могут совершать крутильные колебания одна относительно другой (рис. 103) [335]. Октатриеновый комплекс трикарбонилжелеза — 2,6-диметилоктатриен-2,4,6 образуется в виде золотисто-желтых кристаллов при длительном взаимодействии $Fe_3(CO)_{12}$ с

Рис. 103.

этим триолефином [286]. ИК-спектры комплекса содержат полосы поглощения CO-групп в области 2028 и 1963 *см*$^{-1}$, а также полосы поглощения при 1653 *см*$^{-1}$, соответствующие двойной связи. При взаимодействии с трифенилфосфином регенерируется 2,6-диметилоктатриен-2,4,6.

V

КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ С π-АЛЛИЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ

1. Введение

Химия π-комплексов металлов существенно расширилась в последние годы в результате открытия соединений металлов с π-аллильными лигандами. Эти соединения тесно связаны с ди- и олигоолефиновыми комплексами металлов, так как, во-первых, многие из них образуются из ди- и олигоолефинов и, во-вторых, π-аллильную систему, подобную диолефину, можно формально рассматривать как бидентатный лиганд. Включение в эту монографию комплексов металлов с π-аллильными лигандами представляется, таким образом, уместным и оправданным. Приведенный здесь обзор охватывает большее число работ по сравнению с ранее опубликованными [24, 168, 216].

Первое соединение металла с π-аллильными лигандами было получено, вероятно, в 1952 г. реакцией $HCo(CO)_4$ с бута-

диеном [357], но точная структура его не была установлена. Эмпирическая формула $C_8H_7O_4Co$, соответствующая аддукту с соотношением $HCo(CO)_4$ и C_4H_6 1 : 1, была позднее уточнена, и это соединение состава $C_7H_7O_3Co$ [263] было названо трикарбонилметаллилкобальтом (рис. 104) [7]. Последующие исследования показали, что координированную металлильную группу можно рассматривать как систему с делокализованными π-электронами и что ее связывание металлом можно сравнивать со связыванием в циклопентадиенильных комплексах металлов. Аргументы в пользу такого соответствия, на которое впервые указали Шмидт и Хафнер [386] в случае *бис*-хлоро-π-аллилпалладия, были основаны главным образом на изучении

Рис. 104.

колебательных спектров аллильных производных щелочных металлов, проведенном Ленфером [298], который предположил, что аллильная группа обладает симметрией C_{2v} с делокализацией π-электронов. Это «неклассическая» аллильная структура была позднее однозначно подтверждена, главным образом методом ЯМР для $(C_3H_5PdCl)_2$ и других аллильных соединений переходных металлов, а также с помощью рентгеноструктурного анализа для $(C_5H_5PdCl)_x$. В настоящее время, согласно номенклатуре соединений с «неклассическими» аллильными структурами, аллильную группу называют π-аллильной группой, чтобы отличить ее от σ-связанных аллильных систем. Термин «π-енил» иногда употребляется вместо «π-аллил» (в частности для циклических π-аллильных лигандов), чтобы указать на связи с π-диенильными комплексами.

2. Структурные исследования

Как уже подчеркивалось при обсуждении комплексов металлов с ди- и олигоолефиновыми лигандами, для определения структуры комплексов в основном используют рентгеноструктурный анализ, методы спектроскопии и измерение магнитных и дипольных моментов. Ниже рассмогрены результаты таких исследований комплексов металлов с аллилами в качестве лигандов.

А. Метод ЯМР

Метод ЯМР позволяет в значительной мере охарактеризовать π-аллильные системы, и поэтому не удивительно, что данные ЯМР приводятся в большинстве публикаций, посвященных π-аллильным комплексам. В каждом случае спектры комплексов с незамещенными C_3H_5-лигандами дают три сигнала с соотношением интенсивностей 1 : 2 : 2, и это согласуется с «неклассической» аллильной структурой, предложенной Ленфером. Можно предположить, что в этой структуре атомы углерода образуют планарный скелет из трех атомов с двумя равными длинами связей С—С и с атомами водорода H_1, H_2, H_3 (рис. 105), вероятно тоже лежащими в этой плоскости. Однако возможно, что связывание аллила с металлом может влиять на стереохимию аллильной группы таким образом, что атомы водорода в CH_2-группах слегка выходят из плоскости. Изучение

Рис. 105.

химических сдвигов индивидуальных протонов показало, что атом металла должен быть ближе к H_1 и H_2, чем к H_3. Он расположен симметрично по отношению к концам аллильной группы, так что две метиленовые группы эквивалентны. Однако расстояния от протонов H_1 и H_2 метиленовой группы до металла не равны, на что указывают различные величины их химических сдвигов. Более близкие к металлу протоны более экранированы и, следовательно, дают сигнал в более сильном поле. Сравнение констант спин-спинового взаимодействия $J_{1,3}$ и $J_{2,3}$ указывает, что протоны H_1 (рис. 105) ближе к металлу, чем H_2, так как $J_{1,3}$ всегда выше. Спин-спиновое взаимодействие между протонами H_1 и H_2 практически равно нулю, что соответствует [215] углу H_1—С—H_2 приблизительно 125° и, следовательно, sp^2-гибридизации атомов углерода. Обзор по спектрам ЯМР комплексов с π-C_3H_5-лигандами дан в табл. 27.

Метод ЯМР достаточно широко применяется при выяснении структуры комплексов с *замещенными* π-аллилами. Когда лигандом является 1-метил-π-аллил (или π-кротил), группа CH_3 формально может замещать протон H_1 или H_2 в C_3H_5, и в этом случае можно ожидать существования двух изомеров. Однако это предположение справедливо при условии, что вращение вокруг аллильных связей С—С в этих комплексах затруднено,

как в случае двойной этиленовой связи. Ограниченное вращение было постулировано впервые на основе данных ИК-спектров [298] и получило окончательное подтверждение, когда были обнаружены два изомера $C_4H_7Co(CO)_3$ [330]. Эти два изомера различаются как *син-* и *анти*-формы в соответствии с положением метильной группы по отношению к центральному протону

син I

анти II

Рис. 106.

H_3 (рис. 106); их можно отличить главным образом по различию в величинах их констант спин-спинового взаимодействия $J_{3,4}$ (табл. 28).

Таблица 27

ДАННЫЕ СПЕКТРОВ ЯМР КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ С π-C_3H_5-ЛИГАНДАМИ

Соединение	Растворитель	Частота *Мгц*	H_3 (τ-значения)	H_2 (τ-значения)	H_1 (τ-значения)	$J_{1,3}$, *гц*	$J_{2,3}$, *гц*	Литература
$(C_3H_5NiBr)_2$	C_6H_6	60	5,7	7,7	8,8	13,3	7,0	44
$(C_3H_5PdCl)_2$	$CHCl_3$	40	4,55	5,98	7,05	12,1	7,1	384
$(C_3H_5PdBr)_2$	C_6H_6	60	6,15	7,0	8,2	12,2	6,9	44
$(C_3H_5PdI)_2$	$CHCl_3$	40	4,60	5,65	6,95	11,8	6,3	384
$C_3H_5NiC_5H_5$		56,4	6,3	6,9	8,1	11,0	3,0	323
$C_3H_5PdC_5H_5$	C_6H_6	40	5,43	6,6	7,9	10,4	5,7	384
$C_3H_5PtC_5H_5$	C_6H_6	40	~6,4	6,43	7,97	8,0	~4,0	384
$C_3H_5Mn(CO)_4$		56,4	5,3	7,3	8,3	14,0	10,0	323
$C_3H_5Co(CO)_3$		56,4	5,09	6,95	7,85	10,0	6,0	323
$C_3H_5FeC_5H_5(CO)$	C_6H_6	40	5,84	7,33	9,32	11,0	8,0	210
$C_3H_5MoC_5H_5(CO)_2$	C_6H_6 и CS_2	40	6,72	7.40	9,13	—	7,6	83
$C_3H_5WC_5H_5(CO)_2$	C_6H_6	40	6,75	7,52	8,88	—	6,8	213

Более высокое значение константы (10,5 *гц*) соответствует *транс*-конфигурации протонов H_3 и H_4 (*син*-форма), а более низкое значение (6,8 *гц*) — *цис*-конфигурации (*анти*-форма) [330]. Это отнесение согласуется с тем, что протоны CH_3-группы в II имеют бóльший химический сдвиг, чем те же протоны в I, так как они, вероятно, находятся ближе к металлу.

Таблица 28

ДАННЫЕ СПЕКТРОВ ЯМР *син-* И *анти-*ФОРМ $C_4H_7Co(CO)_3$ [330]

Протон	Химический сдвиг, м. д.		Константа спин-спинового взаимодействия, гц	*син* (I)	*анти* (II)
	син (I)	*анти* (II)			
H_3	1,89	1,65	$J_{2,3}$	6,3	7,1
H_2	3,73	3,35	$J_{1,3}$	10,5	12,3
H_1	4,65	3,80	$J_{3,4}$	10,5	6,8
H_4	3,49	2,38	$J_{1,2}$	$< 0,2$	0,6
CH_3	5,03	5,45	$J_{2,4}$	$< 0,2$	1,6
			$J_{4\text{-}CH_3}$	6,5	7,0

С помощью метода ЯМР были обнаружены также изомеры 1,3-диметил-π-аллил- и 1-этил-π-аллилтрикарбонилкобальта. Изомерия в случае циклических π-аллильных лигандов невозможна, так как замыкание ненапряженного кольца может быть достигнуто только при замещении протонов H_1 в группе C_3H_5 (рис. 105). Поэтому протоны H_2 и H_3 циклических π-аллильных групп практически имеют те же самые химические сдвиги, что и соответствующие протоны π-C_3H_5-групп.

Б. Исследования инфракрасных спектров

Интерпретация ИК-спектров комплексов металлов с π-аллильными лигандами обычно тесно связана с оценкой спектров ЯМР. Вскоре после того как были опубликованы результаты исследований методов ЯМР $(C_3H_5PdCl)_2$, Фритц [182] сделал попытку отнести инфракрасные полосы этого соединения к ожидаемым нормальным колебаниям системы C_3H_5 с симметрией C_{2v} (табл. 29). Изучение валентных колебаний С—Н показало, что наиболее низкая частота, вероятно, соответствует атомам H_1 на рис. 105, так как результаты определения химических сдвигов позволяют предположить, что именно эти атомы водорода наиболее экранированы металлом. Результирующее взаимодействие $Pd\cdots H_1$ привело бы к ослаблению связи С—Н и, следовательно, к более низкой частоте. В спектрах $(C_3H_5PdBr)_2$, $(C_3H_5NiCl)_2$ и π-аллил-π-циклопентадиенилкарбонильных комплексов железа, молибдена, вольфрама полоса поглощения, соответствующая валентным колебаниям группы СН, понижается до ~ 2850 *см*$^{-1}$.

В своем исследовании аллильных производных щелочных металлов Ленфер [298] приписал интенсивные полосы в области 1500—1560 *см*$^{-1}$ валентным колебаниям С—С. В π-аллильных

комплексах переходных металлов следует ожидать еще большего уменьшения частоты двойной связи, вызванного как координированным связыванием, так и делокализацией π-электронов. Действительно, полоса ω_{C-C} смещена в область 1450—1460 *см*$^{-1}$. Силовую постоянную валентных колебаний аллильных связей углерод—углерод, таким образом, можно грубо сравнивать с силовой постоянной связей углерод—углерод в π-циклопентадиенильных комплексах металлов, что будет согласовываться с подобным типом связывания постулированным для этих соединений. Основные полосы поглощения в ИК-спектре других π-C_3H_5-комплексов приведены в табл. 30, они сравниваются с основными полосами $(C_3H_5PdCl)_2$. Ввиду многочисленных совпадений отнесение, указанное в табл. 29, по-видимому, в общем правильно.

Таблица 29

ОТНЕСЕНИЕ ПОЛОС В ИК-СПЕКТРЕ $(C_3H_5PdCl)_2$

Частота, *см*$^{-1}$	Отнесение		Частота, *см*$^{-1}$	Отнесение	
3079	CH_2 (валентное)	ν_{CH_2}	1021	СС (валентное)	ω_{CC}
3040	CH_2 (валентное)	ν_{CH_2}	981	CH_2 (деформационное, ⊥)	γ_{CH_2}
3010	СН (валентное)	ν_{CH}	965	CH_2 (деформационное, ⊥)	γ_{CH_2}
2907	CH_2 (валентное)	ν_{CH_2}	940	CH_2 (деформационное, ⊥)	γ_{CH_2}
1458	СС (валентное)	ω_{CC}	911	СН (деформационное, ⊥)	γ_{CH}
1381	CH_2 (деформационное, ‖)	δ_{CH_2}	763	СН (деформационное, ⊥)	γ_{CH}
1226	CH_2 (деформационное, ‖)	δ_{CH_2}	511	ССС (деформационное)	Δ_{CCC}
1191	СН (деформационное, ‖)	δ_{CH}			

ИК-спектры комплексов металлов с замещенными π-аллильными лигандами также очень похожи друг на друга и, кроме того, имеют много общих черт со спектрами π-C_3H_5-комплексов. Асимметричная полоса ω_{CC} вновь появляется при 1450—1460 *см*$^{-1}$; но в то же время симметричные полосы ω_{CC} и Δ_{CCC} смещены в область несколько более высоких значений волновых чисел по сравнению со спектрами $(C_3H_5PdCl)_2$. В спектрах комплексов металлов с циклическими π-аллильными лигандами полоса δ_{CH_2}, которая в спектре $(C_3H_5PdCl)_2$ находится при 1381 *см*$^{-1}$, появляется при более низких частотах (1330—

ПОЛОСЫ C_3H_5-ЛИГАНДОВ В ИК-СПЕКТРАХ

$(RPdCl)_2$ [182]	$(RPdBr)_2$ [44, 130]	$(RNiCl)_2$ [44]	$(RNiBr)_2$ [44, 129]	$(RNiI)_2$ [44, 131]	$RFe(CO)_3Cl$ [334]
3079	3058		3058	3058	3110
3040					3025
3010		3012	3012		
				2976	2980
2907	2924	2941	2915		2928
	2849	2865			
1458	1458	1462	1455	1449	1468
1381	1381	1374	1370	1366	1395
1226	1225	1221	1219	1220	1226
1191	1193	1192	1186	1191	
1021	1020	1020	1018	1015	1014
981	997	982			
965	964	970	971	971	
940	940				945
911	911	915	920	917	930
763	762	740	740	741	790
511	503	503	503	496	

1340 *см*$^{-1}$). Указанные соединения также дают интенсивные полосы при 2800—2900 *см*$^{-1}$ в области валентных колебаний CH; и эти полосы почти наверняка обусловлены *эндо*-протонами, т. е. атомами водорода циклической метиленовой группы, ближайшими к металлу [182].

В. Исследования ультрафиолетовых спектров

Имеющиеся данные по ультрафиолетовым спектрам комплексов металлов с π-аллильными лигандами (табл. 31) неполны частично по той причине, что комплексы быстро разлагаются под действием УФ-облучения, особенно быстро идет разложение в растворе. Еще не было сделано попыток интерпретации этих спектров.

Г. Рентгеноструктурный анализ

Молекулярная конфигурация $(C_3H_5PdCl)_2$ была впервые установлена при помощи двухмерного рентгеноструктурного анализа [365]. Сравнительно недавно были опубликованы результаты трехмерного рентгеноструктурного анализа [504, 514]. Полученные данные убедительно подтверждают структуру,

Таблица 30

π-C_3H_5-КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ (*см*$^{-1}$) ($R=C_3H_5$; $R'=C_5H_5$)

$RFe(CO)_3Br$ [334]	$RFe(CO)_3I$ [334]	$RPdR'$ [182]	$RNiR'$ [44, 131]	$RCo(CO)_3$ [234]	$RFeR'(CO)$ [210]	$RMoR'(CO)_2$ [83]	$RWR'(CO)_2$ [213]
3105	3100	3066	3096	3058	3060	3060	3060
3025	3024		3044				
		3011		3003	3000	3005	2994
2975	2975	2989	2990			2970	
2925		2908		2924	2925	2930	2925
					2850	2862	2853
1470	1476	1451	1455	1471	1466	1485	1476
	1464					1460	1461
1396	1393	1377	1371	1387	1360	1384	1385
1237	1220	1220	1211	1224	1211	1221	1220
		1181	1173	1188	1201	1191	1183
1015	1010	1011	1009	1017	1008	1007	
		979	988				
948	942			948	950	937	942
935	925	922	929	930	923		905
794	780	741		769	760	741	756
		543					

предложенную в результате изучения ЯМР- и ИК-спектров. Как показано на рис. 107, димерная молекула представляет собой приблизительно квадрат, в углах которого расположены атомы палладия и хлора (угол Cl—Pd—Cl=88°, угол Pd—Cl—Pd=92°,

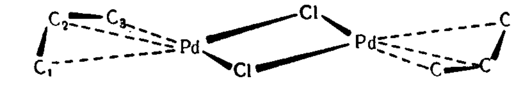


Рис. 107.

длина связи Pd—Cl=2,40 Å), причем с каждым атомом палладия симметрично связана аллильная группа. Установлено, что длины связи C—C одинаковы (1,36±0,03 Å), а угол C—C—C равен 128,6±3,3°, что согласуется с существованием системы с делокализованными π-электронами и sp^2-гибридизацией атомов углерода. Плоскость атомов углерода не перпендикулярна плоскости, определяемой мостиковой системой $(PdCl)_2$; двугранный угол между двумя этими плоскостями с центральным атомом углерода аллильной группы, отклоненной от металла, равен 108°. При комнатной температуре атом палладия расположен ближе к этому центральному атому ($Pd—C_2$=2,02±

Таблица 31

ДАННЫЕ УФ-СПЕКТРОВ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ С π-АЛЛИЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Соединение	Растворитель	Максимум, ммк								Литература
$(C_3H_5NiBr)_2$	н-Пентан			249		290			438	44
$(C_3H_5NiI)_2$	Изооктан				275	290—300			445	44
$C_3H_5NiC_5H_5$	н-Гексан	215—220			272		315	378	550	131
$C_5H_7NiC_5H_5$	Этанол								570	163
$C_{13}H_{17}NiC_5H_5$		219		255		287		387	495	86
$(C_3H_5PdCl)_2$	Метанол	207[a]	227[a]				320			364a
$(1\text{-}CH_3C_3H_4PdCl)_2$	Метанол	206	228[a]				331			364a
$(2\text{-}CH_3C_3H_4PdCl)_2$	Метанол	204	224[a]				339			364a
$(1\text{-}CH_3OCH_2C_3H_4PdCl)_2$	Метанол	208	229[a]				330			364a
$(1\text{-}CH_3OCH_2\text{-}2\text{-}CH_3C_3H_3PdCl)_2$	Метанол	207	229[a]				331			364a
$(1\text{-}CH_3OCH_2\text{-}2\text{-}CH_3C_3H_3PdBr)_2$	Метанол	208	237				334			364a
$(1\text{-}CH_3OC(CH_3)_2C_3H_4PdBr)_2$	Метанол	212	243				332			364a
$(1\text{-}CH_3OC(CH_3)_2\text{-}3\text{-}(CH_3)_2C_3H_2PdCl)_2$	Метанол	212	236				320			364a
$(C_7H_{13}OPdCl)_2$	Метанол	210	240[a]				333			364a
$(C_8H_9PdCl)_2$	Этанол	212	234[a]				321			252a
$(C_6H_9PdCl)_2$	Хлороформ		244	253[a]			320			509
$(1\text{-}CH_3C_6H_8PdCl)_2$	Этанол	210	231[a]				323			252a
$(4\text{-}CH_3OC_6H_8PdCl)_2$	Хлороформ		245	252[a]		302	338[a]			509
$(C_7H_9PdCl)_2$	Этанол	211		257		290[a]		365[a]		252a
$(C_7H_9PdCl)_2$	Хлороформ			264		291				509
$(C_7H_{11}PdCl)_2$	Этанол		231[a]				325			252a
$(4\text{-}CH_3OC_7H_{10}PdCl)_2$	Хлороформ		249			297	315[a]			509
$(C_8H_{11}PdCl)_2$	Этанол	214		253		284[a]		357[a]		252a
$(C_8H_{11}PdCl)_2$	Хлороформ		232	259		285[a]		353[a]		509
$(C_8H_{13}PdCl)_2$	Этанол		230[a]				328			252a
$(4\text{-}CH_3OC_8H_{12}PdCl)_2$	Хлороформ		244	256		298[a]	339			509
$(C_9H_{15}PdCl)_2$	Этанол		232[a]				330			252a
$1\text{-}CH_3OCH_2\text{-}2\text{-}CH_3C_3H_3Pd(R)$	н-Гексан		220				303			364a
$1\text{-}CH_3OC(CH_3)_2\text{-}2\text{-}CH_3C_3H_3Pd(R)$	н-Гексан		220				320			364a
$1\text{-}C_4H_7\text{-}2\text{-}CH_3C_3H_3Pd(R)$	н-Гексан	210		266		286		357		364a
$C_6H_9Pd(R)$	н-Гексан		222			301				509
$C_7H_9Pd(R)$	н-Гексан	211		265		291[a]				509
$C_8H_{11}Pd(R)$	н-Гексан		221	250		286				509
$4\text{-}CH_3OC_8H_{12}Pd(R)$	н-Гексан	213[a]	229	258[a]		292				509
$C_3H_5PdC_5H_5$	Изооктан		225	258			316		464	323, 423
$1\text{-}CH_3OCH_2\text{-}2\text{-}CH_3C_3H_3PdC_5H_5$	н-Гексан		217	259			316			364a
$1\text{-}CH_3OC(CH_3)_2C_3H_4PdC_5H_5$	н-Гексан		223	264			323			364a
$1\text{-}CH_3OC(CH_3)_2\text{-}2\text{-}CH_3C_3H_3PdC_5H_5$	н-Гексан		219[a]	263			319			364a
$1\text{-}CH_3OC(CH_3)_2\text{-}3\text{-}(CH_3)_2C_3H_2PdC_5H_5$	н-Гексан		225	272			330			364a
$1\text{-}C_4H_7\text{-}2\text{-}CH_3C_3H_3PdC_5H_5$	н-Гексан		240			291		352		364a
$C_6H_9PdC_5H_5$	Этанол			260			323		445	164
$C_8H_{11}PdC_5H_5$	н-Гексан	203	233			289		348		509
$CH_3OC_8H_8PdC_5H_5$	н-Гексан	200	223[a]				312	383[a]		509
$4\text{-}CH_3OC_8H_{12}PdC_5H_5$	н-Гексан	199	229		270		328			509

[a] Плечо. R = Ацетилацетонат.

$\pm 0,04$ Å), чем к двум концевым атомам углерода ($Pd—C_1 = Pd—C_3 = 2,15 \pm 0,02$ Å) [504], но при —140° расстояния Pd—C одинаковы [514]. Примечательно, что плоскость мостиковой системы $(PdCl)_2$ разрезает связи C—C очень близко к концевым атомам углерода, так что центральный атом углерода C_2 на 0,50 Å выше, а концевые атомы углерода на 0,04 и 0,09 Å ниже плоскости $(PdCl)_2$. Пять атомов водорода, местоположение которых приблизительно определено при низких температурах, копланарны с аллильными атомами углерода в пределах ошибки эксперимента [514].

$(C_3H_5PdCl)_2$ образует моноклинные кристаллы. Его элементарная ячейка имеет следующие параметры: $a = 7,46 \pm 0,02$, $b = 7,43 \pm 0,02$, $c = 8,61 \pm 0,02$ Å, $\beta = 93,6°$ и содержит две димерные молекулы [504].

Предварительный рентгеноструктурный анализ *бис*-(2-метил-π-аллил) никеля показывает, что этот комплекс является также центросимметричным и что π-аллильные группы обращены друг к другу и образуют «антисэндвичеву» структуру [106]. Моноклинные кристаллы содержат две молекулы в элементарной ячейке, у которой $a = 6,07$, $b = 13,5$, $c = 5,86$ Å и $\beta = 117,4°$. Опубликованы данные рентгеноструктурного анализа нескольких циклических π-аллильных комплексов, например $[C_4(C_5H_6)_4(OC_2H_5)PdCl]_2$ [461], $C_{13}H_{17}NiC_5H_5$ [89а, 461], $C_{12}H_{18}RuCl_2$ [488], $Co_2(CO)_4[C_6H_4\text{-}(\textit{трет}\text{-}C_4H_9)_2]$ [499, 500], но более детально они будут рассмотрены при обсуждении индивидуальных соединений.

Д. Измерение дипольных моментов

Определение дипольных моментов комплексов металлов с π-аллильными лигандами во многих случаях дает ценную информацию о структуре этих комплексов, *по крайней мере в растворе*. В настоящее время определены дипольные моменты главным образом для димерных π-аллилгалогенидов и π-аллил-π-циклопентадиенильных комплексов никеля и палладия (табл. 32). Особенно интересны отличные от нуля величины дипольных моментов соединений общей формулы $(RC_3H_4MX)_2$ (M = Ni, Pd; X = галоген; R = H, CH_3). Можно предположить, что в твердом состоянии эти комплексы, как и $(C_3H_5PdCl)_2$, имеют вполне симметричную молекулярную структуру, но при растворении, очевидно, имеет место конформационное изменение, возможно, со сдвигом мостиковых атомов галогенов. Маловероятно, чтобы донорное действие растворителя было единственной причиной изменения, так как, например, $(C_3H_5NiI)_2$ в циклогексане имеет почти тот же самый дипольный момент, что и в бензоле, хотя бензол является более сильным донором [131]. То же самое наблюдается и для двухъядерного комплекса $[C_5H_5Fe(CO)_2]_2$, который в твердом состоянии имеет симметричную структуру [325], а в циклогексане имеет дипольный момент 2,1 D [301].

Наличие дипольных моментов π-аллил-π-циклопентадиенильных комплексов никеля и палладия, которые можно рассматривать как «несимметричные сэндвичевы соединения»

Рис. 108.

Рис. 109.

Рис. 110.

(рис. 108 и 109), вероятно, объясняются различиями в структуре и распределении зарядов между лигандами. Заметный дипольный момент $C_5H_7CrC_5H_5(CO)_2$ указывает на еще большую асимметрию молекулы с CO-группами в *цис*-положении (см. рис. 110).

Таблица 32

ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ С π-АЛЛИЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Соединение	Дипольный момент, D	Растворитель	Литература
$(C_3H_5NiBr)_2$	$1,31 \pm 0,06$	C_6H_6	129
$(C_3H_5NiI)_2$	$1,48 \pm 0,03$	C_6H_{12}	131
$(C_3H_5NiI)_2$	$1,62 \pm 0,07$	C_6H_6	131
$(C_3H_5PdCl)_2$	$2,08 \pm 0,04$	C_6H_6	386
$(C_3H_5PdBr)_2$	$2,18 \pm 0,05$	C_6H_6	130
$(C_4H_7PdCl)_2$	$2,22 \pm 0,04$	C_6H_6	253, 254
$(C_3H_5NiC_5H_5)$	$0,78 \pm 0,06$	C_6H_6	131
$C_3H_5PdC_5H_5$	$< 1,5$		382
$C_5H_7NiC_5H_5$	$1,16 \pm 0,07$	C_6H_{12}	163
$C_5H_6CH_3NiC_5H_4CH_3$	$1,18 \pm 0,05$	C_6H_{12}	166
$C_6H_9PdC_5H_5$	$2,05 \pm 0,04$	C_6H_{12}	164
$C_5H_7CrC_5H_5(CO)_2$	$3,49 \pm 0,06$	C_6H_6	161, 162

3. Обзор теоретических представлений

Как утверждалось выше, связь π-аллил—металл сравнима как со связью π-циклопентадиенил—металл, так и со связью сопряженный диолефин—металл. При этом несущественно, рассматривают ли π-связанную аллильную систему как радикал, анион или катион. Согласно теории МО, в аллильном радикале связывающие орбитали должны быть заняты двумя электронами, а несвязывающие орбитали — одним; в аллильном анионе должны быть заполнены обе орбитали, в то время как в аллильном катионе должна быть заполнена только связывающая орбиталь. Следовательно, в зависимости от точки зрения в координационной связи с металлом могут участвовать четыре, три или два π-электрона π-аллильной системы. Однако это не имеет решающего значения, поскольку число электронов, предоставленных молекуле аллильной группой, может формально компенсироваться изменением валентности атома металла [182]. Проблема, которая здесь возникает, таким образом, подобна проблеме, встречающейся при теоретическом рассмотрении π-циклопентадиенильных комплексов металлов, в которых циклопентадиенильный остаток можно рассматривать или как радикал или как анион. Во всем этом обзоре π-связанные аллильные группы будут рассматриваться как лиганды, которые занимают два координационных места в комплексе металла, хотя это в некоторой степени произвольно.

Таблица 33

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЙ $(RC_3H_4PdCl)_2$ [67]

Аллил—Pd	Несвязывающие электроны	Pd—Cl_2
(Аллил $a + ka_g - p_z)^2$	$(ha_g)^2$	$(Cl_2\, a + ka_g + p_z)^2$
(Аллил $e_x + d_{xz} - p_x)^2$	$(d_{xy})^2$	$(Cl_2\, b + d_{xz} + p_x)^2$
(Аллил $e_y + d_{yz} - p_y)^3$	$(d_{x^2-y^2})^2$	

Коутс [67] предложил для соединений общей формулы $(RC_3H_4PdCl)_2$ электронную структуру, показанную в табл. 33, приняв, что $2p$-орбитали аллильных атомов углерода образуют группу, подобную группе, образованной тремя лигандами CO в $C_5H_5Mn(CO)_3$. Гибридизованные орбитали ha_g и ka_g можно рассматривать как образованные линейной комбинацией орбиталей металла с симметрией a_g ($4s$ и $3d_z2$).

Наконец, можно заметить, что все полученные до сих пор комплексы металлов с π-аллильными лигандами являются диамагнитными и все они, за исключением димерных галогено-π-аллильных комплексов никеля и палладия, содержат заполненную электронную оболочку.

4. Обзор препаративных методов

Кроме нескольких специальных методов, имеются два основных способа получения комплексов металлов с π-аллильными лигандами, предусматривающие использование в качестве исходных продуктов соответствующих соединений металла и аллильных производных или олефинов. В качестве аллильных производных с особым успехом применялись аллилгалогениды, например при взаимодействии с карбонилами $[Ni(CO)_4$, $Fe(CO)_5$, $Fe_2(CO)_9]$, циклопентадиенилкарбонилами металлов $[C_5H_5Co(CO)_2]$, солями щелочных металлов карбонилат-анионов $[NaCo(CO)_4$, $NaMn(CO)_5]$, солями щелочных металлов циклопентадиенилкарбонилат-анионов $[C_5H_5Fe(CO)_2Na$, $C_5H_5Mo(CO)_3Na$, $C_5H_5W(CO)_3Na]$, галогенидами металлов $PdCl_2$, $PdBr_2$ и даже самими металами (Pd). В некоторых случаях применялись аллиловые спирты и аллилмагнийгалогениды, как, например, для получения $(C_3H_5PdCl)_2$ из C_3H_5OH и $PdCl_2$ или $Ni(C_3H_5)_2$ из $NiBr_2$ и C_3H_5MgCl.

В качестве исходных веществ широко использовались как моно-, так и диолефины. Бутадиен-1,3 и различные его замещенные реагируют, например, с такими гидридами металлов, как $HCo(CO)_4$, $HMn(CO)_5$, $C_5H_5Fe(CO)_2H$ с образованием σ-аллильных соединений, которые при нагревании или УФ-облучении теряют одну молекулу окиси углерода, давая π-аллильные комплексы. Применение моноолефинов особенно удобно для получения замещенных комплексов дигалогено-*бис*-(π-аллилпалладия) из $PdCl_2$; при этом в качестве промежуточных соединений образуются олефиновые комплексы. Большинство этих реакций лучше проводить в атмосфере азота, так как и исходные вещества, и продукты реакции могут быть чувствительными к окислению.

5. Препаративные методы

А. Титан

π-Аллил-*бис*-(π-циклопентадиенил)титан можно получить или при взаимодействии $(C_5H_5)_2TiCl_2$ и избытка аллилмагнийхлорида, или при взаимодействии $(C_5H_5)_2TiCl$ и C_3H_5MgCl, взятых в соотношении 1 : 1 [496, 497]. ИК-спектр образующегося пурпурного парамагнитного твердого вещества не имеет полос поглощения в области 1600—1650 $см^{-1}$, что согласуется с предположением о присоединении аллильной группы к металлу

π-связью. $C_3H_5Ti(C_5H_5)_2$ чрезвычайно чувствителен к кислороду воздуха и реагирует с хлорсодержащими веществами, такими, как CH_2Cl_2 или C_3H_5Cl, с разрывом связи металл—аллил и образованием $(C_5H_5)_2TiCl_2$.

Б. Хром

При УФ-облучении $[C_5H_5Cr(CO)_3]_2$ и бутадиена-1,3 в гептане с выходом $\sim$15% образуется дикарбонил-1-метил-π-аллил-π-циклопентадиенилхром. Его получают в виде оранжево-желтых кристаллов, которые легко растворяются в органических растворителях, возгоняются в вакууме при 60—80°, плавятся при 118—121° и которые термически устойчивы вплоть до $\sim$180°. Первоначально предполагали, что это соединение представляет собой π-бутадиен-1,3-π-циклопентадиендикарбонилхром [144], однако данные ЯМР-спектров не подтвердили это предположение [190]. 1-Метил-π-аллилгруппа, вероятно, существует в *син*-форме (см. рис. 106, I) [297].

$C_5H_7CrC_5H_5(CO)_2$, который очень сходен с $C_4H_7CrC_5H_5(CO)_2$, образуется с небольшим выходом при обработке $Cr(C_5H_5)_2$ смесью окиси углерода и водорода под давлением; его можно отделить от основного продукта $C_5H_5Cr(CO)_3H$ возгонкой в вакууме при 60—80° [161, 162]. Это желтое диамагнитное твердое вещество устойчиво на воздухе, плавится при 73—74°, растворимо в полярных органических растворителях, что отражается на величине его дипольного момента 3,49 D. Спектр ЯМР содержит 4 резонансных сигнала с соотношением интенсивностей 5:1:2:4 и практически идентичен со спектром $C_5H_7NiC_5H_5$. Молекулярная структура $C_5H_7CrC_5H_5(CO)_2$, показанная на рис. 110, с CO-группами в *цис*-положении подтверждается наличием в ИК-спектре двух полос поглощения при 1894 и 1818 *см*$^{-1}$, соответствующих валентным колебаниям CO [162].

Попытки получить комплекс с π-аллильными лигандами по реакции C_3H_5Br с $Cr(CO)_6$ до сих пор были безуспешными [44]. Аллилбромид и аллилиодид реагируют с $[C_5H_5Cr(CO)_3]_2$ как галогенирующие агенты; при этом отщепляются все группы CO и образуется дигалогеноциклопентадиенилхром [146, 297]. C_3H_5Br и $Cr(C_5H_5)_2$ также образуют $C_5H_5CrBr_2$, в то время как C_3H_5I и $Cr(C_5H_5)_2$ дают иododициклопентадиенилхром [407]. В литературе также кратко упоминалось [429, 485] о существовании темно-красного *трис*-(π-аллил)хрома.

В. Молибден

Реакция $Na[C_5H_5Mo(CO)_3]$ с избытком аллилхлорида дает с высоким выходом σ-$C_3H_5MoC_5H_5(CO)_3$. При УФ-облучении в вакууме в течение нескольких часов это соединение теряет одну молекулу CO и превращается в π-аллильный комплекс $C_3H_5MoC_5H_5(CO)_2$. Лимонно-желтые диамагнитные кристаллы довольно устойчивы на воздухе, легко возгоняются и хорошо растворимы в органических растворителях; они разлагаются при $\sim$134°. При действии HCl на $C_3H_5MoC_5H_5(CO)_2$ в присутствии воздуха образуется небольшое количество соединения формулы $C_5H_5MoO_2Cl$ [83].

При попытках получить молибденовый аналог $C_5H_5CrC_7H_7$ по реакции $C_7H_7Mo(CO)_2I$ с NaC_5H_5 в тетрагидрофуране был выделен комплекс состава $C_7H_7MoC_5H_5(CO)_2$ с выходом до 77% [280, 285, 431]. Это вещество, вероятно, содержит аллильный

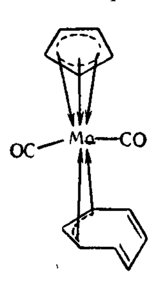


Рис. 111.

π-циклогептатриенильный лиганд. Предполагаемая структура комплекса показана на рис. 111. $C_7H_7MoC_5H_5(CO)_2$ представляет собой оранжевое диамагнитное твердое вещество, очень устойчивое на воздухе, но частично разлагающееся при возгонке в вакууме при $\sim$100°. Гидрирование соединения при атмосферном давлении с применением в качестве катализаторов палладия или родия оказалось безуспешным. В результате обработки тетрацианэтиленом было получено желтое вещество, которое не смогли очистить [481]. ЯМР-спектр $C_7H_7MoC_5H_5(CO)_2$ в сероуглероде содержит два резких резонансных сигнала с τ=4,94 и 5,21 и соотношением интенсивностей 5:7, что неожиданно, если считать правильной предполагаемую структуру. Для объяснения появления интенсивного сигнала, обусловленного семью гептатриенильными протонами, ссылались на отсутствие планарности в восьмичленном цикле $C_8H_8Fe(CO)_3$ (см. раздел IV. 13), спектр ЯМР которого также содержит только один резкий сигнал. $C_7H_7MoC_5H_5(CO)_2$ имеет максимум поглощения в УФ-области при 306 *ммк* [481].

Г. Вольфрам

Соединения σ-$C_3H_5WC_5H_5(CO)_3$ и π-$C_3H_5WC_5H_5(CO)_2$ можно получить тем же самым способом, что и соответствующие

молибденовые комплексы. Спектр ЯМР желтого нестойкого на воздухе π-$C_3H_5WC_5H_5(CO)_2$, так же как и спектр π-$C_3H_5MoC_5H_5(CO)_2$, характеризуется заметным уширением дублета, соответствующего протонам H_1 (см. рис. 105). Это уширение приписывали различию между протонами H_1, которое могло возникать из-за некоторого взаимодействия между π-аллильным лигандом и остальной частью молекулы [213].

Д. Марганец

π-Аллилтетракарбонильные комплексы марганца получают с хорошим выходом или из солей щелочных металлов аниона $[Mn(CO)_5]^-$ и аллилгалогенидов [272, 323], или при присоединении бутадиенов к $HMn(CO)_5$ [323]. Обе реакции идут через стадию образования промежуточного соединения — σ-аллилпентакарбонилмарганца, которое можно выделить в виде желтой перегоняющейся жидкости (табл. 34). Помимо аналитических данных, π-аллилтетракарбонильные комплексы марганца охарактеризованы спектрами ЯМР. В ИК-спектрах имеется полоса при ~1620 *см*$^{-1}$.

Таблица 34

σ-АЛЛИЛПЕНТАКАРБОНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МАРГАНЦА [323]

Соединения	Исходные вещества	Выход, %	Т. кип., °С (*мм рт. ст.*)	Цвет
$C_3H_5Mn(CO)_5$	$LiMn(CO)_5 + C_3H_5Cl$ в ТГФ	71	45 (5)	Желтый
$1\text{-}CH_3C_3H_4Mn(CO)_5$	$NaMn(CO)_5 +$ $+ 1\text{-}CH_3C_3H_4Cl$ в ТГФ	70	48 (2)	»
$1\text{-}ClC_3H_4Mn(CO)_5$	$NaMn(CO)_5 +$ $+ 1\text{-}ClC_3H_4Cl$ в ТГФ	72	50 (0,5)	»
$1\text{-}CH_3C_3H_4Mn(CO)_5$	$HMn(CO)_5 + C_4H_6$	42	56 (4)	»
$1,1\text{-}(CH_3)_2C_3H_3Mn(CO)_5$	$HMn(CO)_5 +$ $+ 2\text{-}CH_3C_4H_5$	30	50—51 (0,2)	»
$1\text{-}CH_3\text{-}1\text{-}ClC_3H_3Mn(CO)_5$	$HMn(CO)_5 +$ $+ 2\text{-}ClC_4H_5$	17	64—68 (1)	»

Когда σ-аллилпентакарбонильные комплексы марганца нагревают до 70—100°, выделяется CO и образуются π-аллилтетракарбонильные комплексы марганца, причем в некоторых случаях с почти количественными выходами (табл. 35). Исходное соединение этой серии $C_3H_5Mn(CO)_4$ образует желтые кристаллы, которые имеют запах, напоминающий запах камфоры, очень летучи и плавятся при 55—56° [272, 323]. ИК-спектр его

содержит четыре полосы поглощения при 2110, 2060, 2049 и 1950 *см*$^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям CO, которых следует ожидать для группы $Mn(CO)_4$ [323].

Таблица 35

π-АЛЛИЛТЕТРАКАРБОНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МАРГАНЦА [323]

Соединения	Исходные вещества	Выход, %	Т. кип., °С (*мм рт. ст.*)	Цвет
$C_3H_5Mn(CO)_4$	$C_3H_5Mn(CO)_5$	88	66 (14)	Желтый
$1\text{-}CH_3C_3H_4Mn(CO)_4$	$1\text{-}CH_3C_3H_4Mn(CO)_5$	80	68 (7)	»
$2\text{-}CH_3C_3H_4Mn(CO)_4$	$NaMn(CO)_5 +$ $+ 2\text{-}CH_3C_3H_4Cl$	56	50 (2,5)	»
$1\text{-}ClC_3H_4Mn(CO)_4$	$1\text{-}ClC_3H_4Mn(CO)_5$	40	85 (6)	»
$1,1\text{-}(CH_3)_2C_3H_3Mn(CO)_4$	$1,1\text{-}(CH_3)_2C_3H_3Mn(CO)_5$	16	48—52 (1)	»

Взаимодействие $NaMn(CO)_5$ с перфтораллилхлоридом в тетрагидрофуране приводит к образованию белого кристаллического вещества $C_3F_5Mn(CO)_5$. Изучение спектров ЯМР ^{19}F показало, что ненасыщенный лиганд имеет структуру σ-перфторпропенила, а не σ-перфтораллила [273]. $C_3F_5Mn(CO)_5$ получают

($R = CH_3, C_6H_5$)

Рис. 112.

в виде твердого вещества, термически очень устойчивого, не выделяющего окиси углерода даже при нагревании до 120° в вакууме.

$C_6H_5Mn(CO)_5$ и $CH_3Mn(CO)_5$ реагирует с бутадиеном-1,3 с образованием π-аллильных комплексов, структура которых показана на рис. 112. Их образование можно объяснить первоначальной миграцией метильной или фенильной группы к одной молекуле CO, последующей координацией одной двойной связи бутадиена марганцем и конечной перегруппировкой, сопровождающейся переходом водорода с образованием 1,3-дизамещенной π-аллильной системы [455]. Если фенильное соединение нагревают немного выше его температуры плавления (107,5—

108,5°), выделяется окись углерода и образуется вещество, в котором бензоильная группа, возможно, координирована непосредственно металлом.

Е. Рений

При гидрировании диметилмалеатодициклопентадиенилрения (I), полученного из $(C_5H_5)_2ReH$ и *бис*-(карбометокси)ацетилена, одна из C_5H_5-групп превращается в C_5H_7-группу и в результате образуется производное π-циклопентадиенил-π-циклопентенилрения (II) [466]:

I $\xrightarrow{H_2}$ II

Спектр ЯМР темно-красного диамагнитного соединения II показывает два различных химических сдвига для метильных эфирных групп, таким образом подтверждая их неэквивалентность и предполагаемую *транс*-конфигурацию. Атом рения соединения II, по-видимому, является координационно насыщенным, так как соединение II в отличие от соединения I не экстрагируется из органического раствора 10%-ной серной кислотой.

Ж. Железо

π-$C_4H_7Fe(CO)_3Cl$ был впервые получен при взаимодействии HCl и $C_4H_6Fe(CO)_3$ [258] или $C_4H_6Fe(CO)_4$ [333]. Он был первым из галогено-π-аллилтрикарбонильных комплексов железа, который удалось получить (табл. 36). Наиболее общий метод получения этих соединений состоит во взаимодействии аллилгалогенидов RX с карбонилами железа:

$$RX + Fe_2(CO)_9 \longrightarrow RFe(CO)_3X + Fe(CO)_5 + CO,$$
$$RX + Fe(CO)_5 \longrightarrow RFe(CO)_3X + 2CO.$$

Если в качестве исходного вещества применяется $Fe_2(CO)_9$, реакцию следует вести при температуре 40—50° [334], в то время как в случае использования $Fe(CO)_5$ для получения с хорошим выходом чистых продуктов необходимо применять УФ-облуче-

Таблица 36

ГАЛОГЕНО-π-АЛЛИЛТРИКАРБОНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА

Соединения	Исходные вещества	Выход, %	Внешний вид	Т. пл. (разложения), °C	Литература
$C_3H_5Fe(CO)_3Cl$	$Fe_2(CO)_9 + C_3H_5Cl$	25	Желтые иглы	88—89	334
$C_3H_5Fe(CO)_3Cl$	$Fe(CO)_5 + C_3H_5Cl$ + УФ		» »	81—83	475
$C_3H_5Fe(CO)_3Br$	$Fe_2(CO)_9 + C_3H_5Br$	38	Желто-коричневые призмы	86—87	334
$C_3H_5Fe(CO)_3Br$	$Fe(CO)_5 + C_3H_5Br$ + УФ		То же	92,5—93	475
$C_3H_5Fe(CO)_3I$	$Fe_2(CO)_9 + C_3H_5I$	67	Коричневые иглы	85—86	334
$C_3H_5Fe(CO)_3I$	$Fe(CO)_5 + C_3H_5I$ + УФ		» »	97—98	475
1-$CH_3C_3H_4Fe(CO)_3Cl$	$Fe(CO)_5$ + 1-$CH_3C_3H_4Cl$ + УФ		Желтые иглы	57,5—58	475
1-$CH_3C_3H_4Fe(CO)_3Cl$	$Fe_2(CO)_9$ + 1-$CH_3C_3H_4Cl$	9	» »	58	334
1-$CH_3C_3H_4Fe(CO)_3Cl$	$Fe_2(CO)_9$ + 3-хлорбутен-1	9	» »	58	334
1-$CH_3C_3H_4Fe(CO)_3Cl$	$C_4H_6Fe(CO)_3$ + HCl	30—45	» »	58	258
1-$CH_3C_3H_4Fe(CO)_3Cl$	$C_4H_6Fe(CO)_4$ + HCl	~80	» »	58	333
1-$CH_3C_3H_4Fe(CO)_3Br$	$Fe_2(CO)_9$ + 1-$CH_3C_3H_4Br$	40	Желто-коричневые призмы	34,5	334
1-$CH_3C_3H_4Fe(CO)_3Br$	$Fe(CO)_5$ + 1- или 3-$CH_3C_3H_4Br$		То же	32—33	475
1-$CH_3C_3H_4Fe(CO)_3I$	$Fe_2(CO)_9$ + 1-$CH_3C_3H_4I$	25	Темные красно-коричневые кристаллы	~50—53	334
2-$CH_3C_3H_4Fe(CO)_3Cl$	$Fe(CO)_5$ + 2-$CH_3C_3H_4Cl$ + УФ		То же	98—99	475
2-$CH_3C_3H_4Fe(CO)_3I$	$Fe(CO)_5$ + 2-$CH_3C_3H_4I$	50	Темно-коричневые кристаллы	100	356
2-$CH_3C_3H_4Fe(CO)_3I$	2-$CH_3C_3H_4Fe(CO)_3Cl$ + LiI		То же	103,5—104	475
1-$CH_3COOC_3H_4Fe(CO)_3Br$	$Fe_2(CO)_9$ + 1-$CH_3COOC_3H_4Br$	69	Желто-коричневые призмы	65	334
1-$CH_3COOC_3H_4Fe(CO)_3Br$	$Fe(CO)_5$ + 1-$CH_3COOC_3H_4Br$ + УФ		То же	72—73	475
1-$BrC_3H_4Fe(CO)_3Br$	$Fe_2(CO)_9$ + 1-BrC_3H_4Br	44	Красно-коричневые иглы	79—80	334
2-$BrC_3H_4Fe(CO)_3Br$	$Fe_2(CO)_9$ + 2-BrC_3H_4Br	27	Желто-коричневые призмы	84—85	334

ние [475]. При действии аллилхлоридов или аллилбромидов на $Fe(CO)_5$ в отсутствие облучения π-аллильные комплексы не были получены [44, 356]. Соединения $RFe(CO)_3X$ (где R = π-аллильная группа) — диамагнитные стабильные на воздухе вещества, умеренно растворимые в петролейном эфире и легко растворимые в полярных органических растворителях. ИК-спектр всегда содержит три полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям CO-групп, причем замещение в аллильном лиганде очень мало влияет на интенсивность и положение этих полос [334]. При взаимодействии галогено-π-аллилтрикарбонилжелеза с LiI в ацетоне атомы хлора легко замещаются иодом с образованием тех же самых изомерных комплексов, какие были получены непосредственно из карбонилов железа и аллилиодидов [334, 475]. Определение молекулярного веса и спектроскопические исследования указывают, что в случае $C_3H_5Fe(CO)_3I$ существует равновесие мономер — димер. Упомянутый димер, вероятно, содержит σ-связанные аллильные группы.

Галогено-π-аллилтрикарбонильные комплексы железа реагируют с трифенилфосфином, при этом происходит замещение одной CO-группы. Соединение с хлором было слишком не устойчиво, и его не удалось выделить, но соединения с бромом и иодом дают стабильные производные монотрифенилфосфина, окрашенные от темно-красного до коричневого цвета. Эта реакция протекает в соответствии с уравнением первого порядка как по концентрации комплекса железа, так и по $P(C_6H_5)_3$. Бромид примерно в 15 раз активнее иодида [475].

При взаимодействии $Fe_2(CO)_9$ с аллилгалогенидами в качестве побочного продукта было получено небольшое количество красного, нестойкого на воздухе твердого вещества. Это вещество, представляющее собой, вероятно, смесь мономерного и димерного π-аллилтрикарбонилжелеза, можно получить со значительно лучшим выходом, во-первых, из $C_3H_5Fe(CO)_3Br$ и солей щелочного металла карбонилат-анионов, например $Na[Mn(CO)_5]$ или $Na[C_5H_5Fe(CO)_2]$, во-вторых, дегалогенированием галогено-π-аллилтрикарбонильных комплексов железа на окиси алюминия и, в-третьих, при электролитическом восстановлении $C_3H_5Fe(CO)_3Br$ [502]. Получают его в виде твердого соединения, которое возгоняется при комнатной температуре, содержит главным образом диамагнитный димер $[C_3H_5Fe(CO)_3]_2$. Парамагнитный мономер можно обнаружить в растворе методом ЭПР. Количество образующегося радикала зависит главным образом от температуры и концентрации раствора. При прибавлении к растворенному веществу иода образуется $C_3H_5Fe(CO)_3I$ с практически количественным выходом. При комнатной температуре смесь мономера и димера дает полосы поглощения в ИК-спектре

в области валентных колебаний CO (2046, 2015 и 1960—1970 $см^{-1}$). При больших разбавлениях полоса при 2046 $см^{-1}$ становится более интенсивной, а широкая полоса при 1960—1970 $см^{-1}$ расщепляется на две — при 1960 и 1968 $см^{-1}$. Эти три частоты приписаны мономерному π-аллилтрикарбонилжелезу. Однако при понижении температуры интенсивность полосы при 2046 $см^{-1}$ уменьшается, в то время как интенсивность полос при 2015 и 1969 $см^{-1}$ увеличивается. Эти полосы принадлежат, конечно, димеру. То, что димер дает только две полосы в области валентных колебаний CO, указывает на высокую симметрию

Рис. 113.

молекулы. Методом ЭПР в растворе обнаружены также 1-карбометокси-π-аллилтрикарбонилжелезо, 1-метил-π-аллилтрикарбонилжелезо и производные π-$C_3H_5Fe(CO)_3$, замещенные фосфином, например π-$C_3H_5Fe(CO)_2P(C_6H_5)_3$, π-$C_3H_5Fe(CO)_2P(н\text{-}C_4H_9)_3$, π-$C_3H_5Fe(CO)[P(н\text{-}C_4H_9)_3]_2$ [502].

Обработка $Fe(CO)_5$ и $Fe_2(CO)_9$ *цис*-4-хлорбутен-2-олом-1 приводит к бледно-желтому кристаллическому продукту, не содержащему хлора и, вероятно, имеющему структуру, в которой одновременно присутствуют связи π-аллил—железо и ацил—железо (см. I, рис. 113) [475, 501]. Это вещество образуется также при использовании в качестве исходного бутен-2-диола-1,4 [501]. Изомерное вещество, в котором центральный аллильный атом замещен ацильной группой (см. II, рис. 113), получено из $Fe_2(CO)_9$ и 2-оксиметилпропен-1-ола-3 [501]. В спектре ЯМР этого комплекса имеется три резонансных сигнала одинаковой интенсивности, тогда как спектр соединения I (рис. 113) содержит 4 пика с соотношением интенсивностей 2 : 2 : 1 : 1. 2,3-Диметилбутен-2-диол-1,4 и гексен-3-диол-2,4 реагируют с $Fe_2(CO)_9$, образуя 2,3- и 1,3-диметилзамещенные соединения I. Предполагали, что во всех этих реакциях в качестве промежуточных веществ образуются моноолефинтетракарбонилы железа, которые с выделением HCl или H_2O и одновременным включением одной молекулы CO дают ацил-π-аллильную систему [501].

σ-$C_3H_5FeC_5H_5(CO)_2$ получается из $Na[C_5H_5Fe(CO)_2]$ и аллилхлорида [208, 210], а σ-$C_4H_7FeC_5H_5(CO)_2$ — либо из $Na[C_5H_5Fe(CO)_2]$ и 1-металлилхлорида [208], либо из $C_5H_5Fe(CO)_2H$ и бутадиена [210]. УФ-облучение этих производных σ-аллилжелеза в вакууме приводит к потере одной молекулы окиси углерода и образованию соответствующих π-аллильных комплексов π-$C_3H_5FeC_5H_5(CO)$ и π-$C_4H_7FeC_5H_5(CO)$ [210]. π-$C_3H_5FeC_5H_5(CO)$ образует желтые кристаллы, которые термически устойчивы вплоть до температуры ~65°, тогда как π-$C_4H_7FeC_5H_5(CO)$ — очень нестабильное янтарно-окрашенное масло, вероятно содержащее смесь *син*- и *анти*-изомеров [210]. C_3F_5Cl реагирует с $Na[C_5H_5Fe(CO)_2]$, образуя комплекс с σ-перфторпропенильной группой, как и в случае реакции с $NaMn(CO)_5$ [287].

Как указывалось выше, бутадиентрикарбонилжелезо с HCl дает π-$C_4H_7Fe(CO)_3Cl$ [258], но с сильными кислотами, например HBF_4, $HClO_4$ или $HSbCl_6$, оно образует диамагнитные соли катиона $[C_4H_7Fe(CO)_3]^+$ (вещества бледно-желтого цвета). Считают, что протон присоединяется непосредственно к координированному диолефину, а не к металлу, так как, например, раствор $C_4H_6Fe(CO)_3$ в концентрированной серной кислоте имеет фактически тот же спектр ЯМР, что и раствор $[C_4H_7Fe(CO)_3]BF_4$ в жидком сернистом ангидриде: резонансные сигналы в области очень высокого поля отсутствуют [120]. Соли катиона $[C_4H_7Fe(CO)_3]^+$ можно получить также при обработке галогено-1-метил-π-аллилтрикарбонильных комплексов железа $AgClO_4$ или $AgBF_4$ [467]. При протонизации изопрентрикарбонилжелеза, трикарбонил-*транс*-пипериленжелеза и трикарбонил-1-фенилбутадиенжелеза образуются более замещенные катионы π-аллилтрикарбонилжелеза [120]. Их соли реагируют с водой, образуя главным образом кетоны, по-видимому, в соответствии со следующим механизмом.

Попытки получить комплекс железа с циклическим π-аллильным лигандом по реакции 3-бромциклогексена-1 с $Fe_2(CO)_9$ были безуспешными [334]. С другой стороны, комплекс с π-связанным перфторциклогексенилом в качестве лиганда можно получить по реакции $C_6F_8Fe(CO)_3$ с CsF в тетрагидрофуране или формамиде [350]. В то время как цезиевая соль аниона $[C_6F_9Fe(CO)_3]^-$ чрезвычайно гигроскопична, с бледно-желтой солью тетраметиламмония можно работать на воздухе.

В литературе имеется краткое сообщение [429] о золотисто-коричневом *трис*-(π-аллил)железе, которое стабильно только при низких температурах.

3. Рутений

$RuCl_3$ реагирует с бутадиеном в 2-метоксиэтаноле при 100° с образованием желто-коричневых кристаллов соединения $C_{12}H_{18}RuCl_2$ [488]. Лиганд $C_{12}H_{18}$ с прямой цепью, образованной в результате тримеризации бутадиена, содержит две концевые π-аллильные группы и одну двойную связь, и по своей структуре аналогичен углеводородному лиганду в соединении $NiC_{12}H_{18}$, полученному из циклододекатриен-1,5,9-никеля(0) и бутадиена при низких температурах (см. рис. 119). Атом рутения в $C_{12}H_{18}RuCl_2$ находится в бипирамидальном окружении с двумя атомами хлора в вершинах и ненасыщенным углеводородом в экваториальной плоскости. Параметры элементарной ячейки: $a=14{,}05$, $b=8{,}63$, $c=12{,}00$ Å, $\beta=63°$, пространственная группа $P2_1/a$. $C_{12}H_{18}RuCl_2$ мономерен в бензоле и диамагнитен; при пиролизе дает смесь продуктов, включая *цис, транс, транс*- и *транс, транс, транс*-циклододекатриен-1,5,9.

И. Кобальт

σ-Аллилтетракарбонилы кобальта образуются в качестве промежуточных соединений при получении π-аллилтрикарбонилкобальта (см. табл. 37), либо взаимодействием солей щелочных металлов и аниона $[Co(CO)_4]^-$ с аллилгалогенидами [222, 232, 234, 323], либо из $HCo(CO)_4$ и бутадиена [29, 263, 323, 330, 357]. Они значительно менее устойчивы, чем соответствующие σ-аллилкарбонилы марганца, и выделить их в чистом виде пока не удалось. Однако существование их доказано методом ИК-спектроскопии [234, 323]. При 20° они легко превращаются в π-аллильные комплексы. Под действием C_3H_5Br или C_4H_7Br из $NaCo(CO)_4$ при 0° в присутствии CO образуются очень неустойчивые ацилтетракарбонилы кобальта, которые можно получить непосредственно из $NaCo(CO)_4$ и ацилгалогенидов [232, 234].

Таблица 37

π-АЛЛИЛТРИКАРБОНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА

Соединения	Исходные вещества	Выход, %	Т. кип., °C (*мм рт. ст.*)	Цвет	Литература
$C_3H_5Co(CO)_3$	$KCo(CO)_4 + C_3H_5Cl$ в CH_3OH	66	39 (15)	Оранжево-красный	323
$1\text{-}CH_3C_3H_4Co(CO)_3$	$Co_2(CO)_8 + C_4H_6$ в ледяной CH_3COOH	68			323
	$KCo(CO)_4 + 1\text{-}CH_3C_3H_4Cl$ в CH_3OH	51	36 (4—5)	Красный	323
$1\text{-}C_2H_5C_3H_4Co(CO)_3$	$HCo(CO)_4 + 1,4\text{-}C_5H_8$	Следы	45 (1)		29
$1\text{-}ClC_3H_4Co(CO)_3$	$LiCo(CO)_4 + 1\text{-}ClC_3H_4Cl$ в ТГФ	22	38 (2)	Янтарный	323
$2\text{-}ClC_3H_4Co(CO)_3$	$LiCo(CO)_4 + 2\text{-}ClC_3H_4Cl$ в ТГФ	8	30 (2)	»	323
$1,1\text{-}(CH_3)_2C_3H_3Co(CO)_3$	$HCo(CO)_4 + 2\text{-}CH_3C_4H_5$	~30	42 (1)		29
$1,3\text{-}(CH_3)_2C_3H_3Co(CO)_3$	$HCo(CO)_4 + 1,3\text{-}C_5H_8$	~30	45 (1)		29, 330

Полученные комплексные продукты при стоянии медленно теряют CO и вновь образуются π-аллилтрикарбонилы кобальта. Для $C_3H_5Co(CO)_3$ предложена следующая схема реакции:

$$C_3H_5Br + NaCo(CO)_4 \longrightarrow \sigma\text{-}C_3H_5Co(CO)_4 \xrightarrow{-CO} \pi\text{-}C_3H_5Co(CO)_3$$

$$\sigma\text{-}C_3H_5Co(CO)_4 \xrightarrow{+CO} \sigma\text{-}C_3H_5COCo(CO)_4; \quad \sigma\text{-}C_3H_5COCo(CO)_4 \xrightarrow{-CO} \sigma\text{-}C_3H_5Co(CO)_4$$

$$C_3H_5COCl + NaCo(CO)_4 \longrightarrow \sigma\text{-}C_3H_5COCo(CO)_4 \xrightarrow{-2CO} \pi\text{-}C_3H_5Co(CO)_3$$

$C_3H_5Co(CO)_3$ — жидкое вещество, очень чувствительное к действию воздуха, лучшим способом его получения является реакция C_3H_5Cl или C_3H_5Br с избытком $NaCo(CO)_4$ или $KCo(CO)_4$ [232, 234, 323]. Если применяют избыток аллилгалогенида, то последний реагирует с первоначально получающимся $C_3H_5Co(CO)_3$ и образуется гексадиен-1, 5 [234]:

$$C_3H_5Co(CO)_3 + 2C_3H_5X \longrightarrow 1,5\text{-}C_6H_{10} + CoX_2 + 3CO + \{C_3H_5\}.$$

Действие метилата натрия на $C_3H_5Co(CO)_3$ в присутствии окиси углерода приводит к образованию $NaCo(CO)_4$ и аллилметилового эфира [236].

Оригинальный метод получения $C_4H_7Co(CO)_3$ из $HCo(CO)_4$ и бутадиена-1, 3 [263, 357] нашел дальнейшее применение в реакциях с использованием в качестве диолефинов 2-метилбутадиена-1, 3, 2, 3-диметилбутадиена-1, 3, пентадиена-1, 3 и пентадиена-1, 4 [29, 330]. Если реакционной средой является ледяная уксусная кислота, то в качестве исходного вещества вместо

$HCo(CO)_4$ можно применять $KCo(CO)_4$ [263] или $Co_2(CO)_8$ [323]. Механизм этой реакции, по-видимому, включает присоединение атома водорода и группы $Co(CO)_4$ к диену, как предполагали Хек и Бреслоу [235] для реакции моноолефинов с $HCo(CO)_4$. Вначале образуется σ-аллилтетракарбонилкобальт, из которого в результате отщепления CO получается соответствующий π-аллильный комплекс. Смесь изомеров $1\text{-}CH_3C_3H_4Co(CO)_3$, получающаяся при взаимодействии бутадиена-1, 3 с водным $HCo(CO)_4$, содержит *син-* и *анти*-формы в соотношении ~6 : 4. При нагревании смеси *анти*-форма почти полностью превращается в более стабильную *син*-форму с одновременным образованием бутенов-2 [7, 29]. Смеси изомеров получаются также при получении 1, 3-диметил-π-аллилтрикарбонилкобальта и 1-этил-π-аллилтрикарбонилкобальта из $HCo(CO)_4$ и соответственно пентадиена-1, 3 и пентадиена-1, 4 [29].

$C_3H_5Co(CO)_3$ реагирует с трифенилфосфином, образуя желтое кристаллическое вещество $C_3H_5Co(CO)_2P(C_6H_5)_3$ [233, 234]. Кинетические измерения дают возможность предположить, что эта реакция первого порядка и протекает в соответствии с диссоциативным механизмом [222, 223]. Из замещенных π-аллилтрикарбонильных комплексов кобальта 1-карбометокси-, 2-метил, 2-бром-, 2-хлор- и 2-фенилпроизводные более активны по отношению к трифенилфосфину, чем $C_3H_5Co(CO)_3$, тогда как 1-метил- и 1-хлорпроизводные менее активны, однако влияние заместителей относительно мало. Выделены следующие производные: $1\text{-}CH_3C_3H_4Co(CO)_2P(C_6H_5)_3$ (оранжево-красное вещество, разлагающееся при 91,5—94°); $1\text{-}CH_3COOC_3H_4Co(CO)_2P(C_6H_5)_3$ (оранжево-красное вещество, разлагающееся при 135—137°) и $2\text{-}C_6H_5C_3H_4Co(CO)_2P(C_6H_5)_3$ (желто-коричневое вещество, разлагающееся при 112—114°) [222, 234]. При взаимодействии трифенилфосфина с σ-аллилтетракарбонилкобальтом не наблюдается выделения CO, но происходит перегруппировка с образованием $RCOCo(CO)_3P(C_6H_5)_3$ [233].

$NaCo(CO)_4$ вступает в ряд реакций с различными хлорангидридами ненасыщенных кислот. С хлорангидридом акриловой кислоты получается неустойчивый π-акрилоилтрикарбонилкобальт, который можно стабилизировать путем замещения одной CO-группы на $P(C_6H_5)_3$ [234]. При обработке метилатом натрия в атмосфере окиси углерода поглощается один моль CO и $C_3H_3OCo(CO)_3$ превращается в $NaCo(CO)_4$ и метилакрилат [236].

$$(CH_2{=}CH{-}C{=}O)Co(CO)_3 + NaOCH_3 + CO \longrightarrow NaCo(CO)_4 + CH_2{=}CHCOOCH_3$$

Бутен-3-оилхлорид и пентен-4-оилхлорид реагируют с $NaCo(CO)_4$ при стоянии, давая $C_3H_5Co(CO)_3$ и $C_4H_7Co(CO)_3$ [234]. В реакции с пентен-4-оилхлоридом в качестве промежуточного соединения можно выделить $C_4H_7COCo(CO)_3$; последний подобно $C_3H_3OCo(CO)_3$ реагирует с $NaOCH_3$, давая $NaCo(CO)_4$ и сложный эфир [236]. Механизм реакции $C_4H_7COCo(CO)_3$ с $P(C_6H_5)_3$ был обсужден подробно в работе [221]. Гексен-5-оилхлорид реагирует с $NaCo(CO)_4$ через стадию образования промежуточных соединений — алкенил- и ацилкарбонилкобальта, давая смеси насыщенных и ненасыщенных циклических кетонов; гептен-6-оилхлорид и *транс*-гептен-5-оилхлорид кроме кетонов образуют комплексы кобальта с замещенными π-аллильными лигандами [227]. Пентадиен-2, 4-оил- и гексадиен-2, 4-оилкарбонилы кобаль-

O, R, H, Co, CO, CO, $P(C_6H_5)_3$

Рис. 114.

та, приготовленные из соответствующих хлорангидридов и $NaCo(CO)_4$, дают с трифенилфосфином продукты замещения. В этих производных ненасыщенные лиганды циклизуются при нагревании с потерей одной молекулы CO и с образованием оранжево-красных кристаллов π-циклопентеноил- и 2-метил-π-циклопентеноилтрифенилфосфиндикарбонилкобальта (рис. 114, R=H, CH_3) [230]. Отщепление водорода от этих соединений трифенилметилтетрафторборатом ведет к образованию катионных комплексов циклопентадиенонкобальта (см. раздел IV. 4). Гептадиен-4, 6-оилтрикарбонилтрифенилфосфинкобальт при нагревании также теряет одну молекулу окиси углерода, но дает производные $C_3H_5Co(CO)_2P(C_6H_5)_3$; циклизации, которая привела бы к образованию комплекса π-циклогептеноилкобальта, здесь не происходит [230].

Взаимодействие сопряженных диолефинов, например бутадиена, замещенных бутадиенов или циклопентадиена, с ацил- или алкилтетракарбонилами кобальта приводит к 1-ацилметил-π-аллилтрикарбонильным комплексам кобальта [228]. Для объяснения этой реакции было сделано предположение о том, что одна двойная связь диена связана с первоначально образующимся ацилтрикарбонилом кобальта. Затем атомы углерода двойной связи внедряются между ацильной группой и атомом кобальта. Наконец, вторая двойная связь координируется с об-

разованием π-аллильной системы.

$$RCOCo(CO)_4 \underset{+CO}{\overset{-CO}{\rightleftharpoons}} RCOCo(CO)_3 \rightleftharpoons RCo(CO)_4$$

$$RCOCo(CO)_3 \underset{-C_4H_6}{\overset{+C_4H_6}{\rightleftharpoons}} [CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \rightarrow Co(CO)_3COR] \rightleftharpoons CH_2{=}CH{-}CH(CH_2COR){-}Co(CO)_3 \longrightarrow \pi\text{-}(CH_2CH\,CH{-}CH_2COR)Co(CO)_3$$

Очень сходный тип реакции имеет место при присоединении ацилтетракарбонилов кобальта к ацетиленам [474], в результате чего получаются комплексы карбонил-π-лактонилкобальта по уравнению

$$RCOCo(CO)_4 + R'C{\equiv}CR' \longrightarrow \text{(π-лактонил)}Co(CO)_3$$

Эти соединения реагируют с трифенилфосфином по механизму S_N1, образуя стабильные монозамещенные производные. При обработке аминами, молекулы которых содержат объемистый радикал, например дициклогексилэтиламином, в присутствии окиси углерода выделяется анион $[Co(CO)_4]^-$ и получается свободный лактон.

Производные 1-ацилметил-π-аллилтрикарбонилкобальта — низкоплавкие твердые вещества желтого или желто-красного цвета, которые очень чувствительны к действию воздуха, но дают легко выделяемые продукты при реакции с трифенилфосфином, замещающим одну CO-группу. Незамещенные соединения реагируют с основаниями в атмосфере окиси углерода, давая 1-ацилбутадиены-1, 3 с хорошим выходом [229].

$$\pi\text{-}(CH_2CHCH{-}CH_2COR)Co(CO)_3 + CO + B \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH{=}CHCOR + HB^{\oplus}\,Co(CO)_4^{\ominus}$$

(B=Основание)

1-Ацилметил-π-аллилтрикарбонилы кобальта не получаются прямо из $HCo(CO)_4$ и 1-ацилбутадиена-1,3, так как происходит гидрирование по двойной связи [228]. α, β-Ненасыщенные альдегиды и кетоны также восстанавливаются под действием $HCo(CO)_4$; постулировано образование промежуточного комплекса π-оксапропенил- (или псевдо-π-аллил-)кобальта [207].

Трикарбонил-1-оксиметил-π-аллилкобальт можно получить с выходом ~25% при взаимодействии *цис*-4-хлорбутен-2-ола-1 с $NaCo(CO)_4$ [224].

Взаимодействие незамещенных аллилгалогенидов с $C_5H_5Co(CO)_2$ дает в качестве главных продуктов соли катиона $[C_3H_5CoC_5H_5(CO)]^+$ [137, 220]. Катион можно осадить из водных

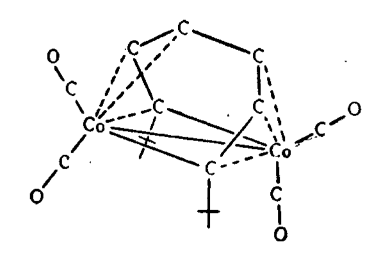


Рис. 115.

растворов в виде трибромида, перхлората или гексафторфосфата; $[C_3H_5CoC_5H_5(CO)]PF_6$ — устойчивое на воздухе вещество желтого цвета, разлагается выше 110°. При взаимодействии $C_5H_5Co(CO)_2$ с C_3H_5Br или C_3H_5I получаются также небольшие количества галогено-π-аллил-π-циклопентадиенилкобальта, содержащие ковалентно связанный галоген [220]. Они дают темно-красные кристаллы, которые чрезвычайно чувствительны к действию воздуха, возгоняются в вакууме при 50—60° и легко растворяются в органических растворителях.

После УФ-облучения смеси $Co_2(CO)_8$ и циклогептатриена можно выделить темно-красную, чувствительную к действию воздуха жидкость состава $C_7H_7Co(CO)_3$ [284, 481], в спектре ЯМР которой в растворе в CS_2 имеется только один резонансный сигнал при τ=4,49, и поэтому предполагают образование аллильного непланарного циклогептатриенильного цикла, аналогичного циклу в $C_7H_7MoC_5H_5(CO)_2$. Упоминалось о существовании золотисто-красного *трис*-(π-аллил)кобальта, который устойчив только при низких температурах [129].

$Co_2(CO)_4[C_6H_4(\textit{трет}\text{-}C_4H_9)_2]$, полученный из $Co_2(CO)_8$ и алкинов, можно рассматривать как пример комплекса *бис*-(π-аллилкарбонилкобальт), содержащего изогнутую мостиковую ди-π-аллильную группу [499, 500]. Структура этого комплекса на основании рентгенографического анализа представлена на рис. 115. Полагают, что каждая половина цепи из шести атомов углерода действует бифункционально и связана π-связью с одним атомом кобальта и σ-связью с другим. Центральная связь углерод — углерод в цепи не перпендикулярна связи кобальт — кобальт. Среднее расстояние С—С в каждой аллильной группе равно 1,41 Å, в то время как расстояние С—С между двумя аллильными группами составляет 1,50 Å. Концевые атомы углерода, которые замещены *трет*-бутильными группами, находятся в стороне на 3,2 Å и почти копланарны с атомами кобальта. При разложении $Co_2(CO)_4[C_6H_4(\textit{трет}\text{-}C_4H_9)_2]$ бромом происходит расщепление Co—Co-связи и Co—C—σ-связи и получается с хорошим выходом 1,2-ди-*трет*-бутилбензол [500].

К. Родий

Обработка $RhCl_3$ избытком *транс, транс, транс*-циклододекатриена-1,5,9 в этаноле дает красно-коричневое диамагнитное вещество $C_{12}H_{17}RhCl_2$ с выходом ~85% [347]. Это соединение не-

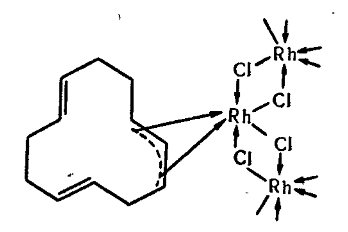


Рис. 116.

растворимо в большинстве органических растворителей и реагирует с *n*-толуидином следующим образом:

$$[C_{12}H_{17}RhCl_2]_n + 2n\,(n\text{-тол}) \longrightarrow n\,[C_{12}H_{17}RhCl_2\,(n\text{-тол})_2].$$

На этом основании предлагают структуру, указанную на рис. 116. Очень сходная структура была предложена для диолефиндигалогенидов рутения (см. раздел IV. 8).

Л. Никель

Реакция $Ni(CO)_4$ с аллилгалогенидами, впервые проведенная с C_3H_5Br, впоследствии нашла широкое применение.

$$2Ni(CO)_4 + 2RX \longrightarrow (RNiX)_2 + 8CO$$

($RX = C_3H_5Cl$ [44, 226]; C_3H_5Br [129]; C_3H_5I [131]; $1\text{-}CH_3C_3H_4Cl$ [44]; $1\text{-}CH_3C_3H_4Br$ [44]; $2\text{-}CH_3C_3H_4Cl$ [44]).

Несмотря на летучесть тетракарбонилникеля, реакцию рекомендуется проводить при нормальном давлении, так как выделяющаяся окись углерода может улетучиваться, сдвигая равновесие замещения вправо. Промежуточными могут быть соединения $C_3H_5Ni(CO)X$. Табл. 38 приводит некоторые свойства дигалогено-*бис*-(π-аллил)диникелевых комплексов, полученных этим методом.

Таблица 38

ДИГАЛОГЕНО-*бис*-(π-АЛЛИЛ)-ДИНИКЕЛЬ

Соединения	Цвет	Т. разл., °С	Т. возг. в вакууме, °С
$(C_3H_5NiCl)_2$	Красный	79—82	50—70
$(C_3H_5NiBr)_2$	»	93—95	80—90
$(C_3H_5NiI)_2$	»	118—120	80—90
$(1\text{-}CH_3C_3H_4NiCl)_2$	Красно-коричневый	94—95	60—70
$(1\text{-}CH_3C_3H_4NiBr)_2$	Красный	110—118	90—100
$(2\text{-}CH_3C_3H_4NiCl)_2$	Красно-коричневый	115—118	50—60

Диамагнитные соединения, которые легко растворимы в органических растворителях, характеризуются умеренной устойчивостью к действию воздуха и света. Они растворимы также в воде, но оранжево-желтые водные растворы разлагаются при стоянии с выделением никеля. В этих растворах, вероятно, имеет место разрыв галогеновых мостиков, так как определение молекулярного веса, проведенное для $(C_3H_5NiI)_2$, указывало на присутствие мономера. Свободное координационное место может быть занято молекулой воды [131].

Введение карбонильной группы в дигалогено-*бис*-(π-аллил)-диникелевые комплексы изучалось неоднократно [62, 131а, 226]. Взаимодействие $(C_3H_5NiBr)_2$ с СО в автоклаве с метанолом в качестве растворителя приводит к получению метилового эфира винилуксусной кислоты [62]. В более мягких условиях, например, в эфире при 0° реакция протекает следующим образом [226]:

$$(C_3H_5NiX)_2 + 6CO \longrightarrow 2CH_2{=}CH{-}CH_2CONi(CO)_2X \xrightarrow{+4CO} 2Ni(CO)_4 + 2CH_2{=}CH{-}CH_2COX$$

Скорость второй стадии заметно уменьшается в ряду иодид > > бромид > хлорид. Галогенобутеноилдикарбонильные комплексы никеля, образующиеся в качестве промежуточных соединений, были обнаружены при помощи ИК-спектроскопии, но выделены в чистом виде пока не были. $(C_3H_5NiBr)_2$ реагирует со

смесью ацетилена и окиси углерода в эфире при 0°, давая $Ni(CO)_4$ и гексадиен-2, 5-оилбромид [226].

$$(C_3H_5NiBr)_2 + 10CO + 2C_2H_2 \longrightarrow 2CH_2{=}CHCH_2CH{=}CHCOBr + 2Ni(CO)_4.$$

Полагают, что галогено-π-аллильные и галогеноацилдикарбонильные комплексы никеля также являются промежуточными соединениями в реакциях карбонилирования аллилгалогенидов в присутствии каталитических количеств $Ni(CO)_4$ [61, 62, 115, 131а, 226, 462].

Реакция аллилхлорида с $Ni(CO)_3P(C_6H_5)_3$ приводит к образованию оранжевого кристаллического $C_3H_5NiP(C_6H_5)_3Cl$ [237]. Это вещество, умеренно устойчивое на воздухе, растворимо в органических растворителях и разлагается выше 140—150°. Аналогично $1\text{-}CH_3C_3H_4NiP(C_6H_5)_3Cl$ получается из $Ni(CO)_3P(C_6H_5)_3$ и 1-металлилхлорида [237].

$Ni(C_3H_5)_2$, полученный из $NiBr_2$ и C_3H_5MgCl в диэтиловом эфире при низких температурах, гораздо менее устойчив, чем галогено-π-аллильные комплексы никеля [429, 430]. Он образует желтые иглы, которые плавятся при 1° и моментально загораются на воздухе. Они легко растворимы в углеводородах; с водой реагируют медленно. Гидрирование $Ni(C_3H_5)_2$ дает пропан и металлический никель, в то время как реакция с окисью углерода и триэтилфосфином приводит соответственно к $Ni(CO)_4$ и $Ni[P(C_2H_5)_3]_4$. Сообщалось [429] также о существовании желтого $Ni(1\text{-}CH_3C_3H_4)_2$ и желто-коричневом $Ni(2\text{-}CH_3C_3H_4)_2$; последнее соединение было подвергнуто двухмерному рентгенографическому анализу [106]. Красно-фиолетовый комплекс π-аллил-π-циклопентадиенилникель (см. рис. 108) очень напоминает $Ni(C_3H_5)_2$ по многим свойствам. Его можно получить из $(C_3H_5NiBr)_2$ и NaC_5H_5 [131], из $Ni(C_5H_5)_2$ и C_3H_5MgCl [323] и из $NiCl_2$ и эквимолекулярной смеси C_3H_5MgCl и LiC_5H_5 [323]. Диамагнитная жидкость, которая легко растворяется в органических растворителях, моментально разлагается в контакте с воздухом и может быть определена по ее чрезвычайно неприятному характерному запаху. $(1\text{-}CH_3C_3H_4NiBr)_2$ и NaC_5H_5 реагируют с образованием темно-фиолетового $1\text{-}CH_3C_3H_4NiC_5H_5$ [44].

Для диамагнитного красного комплекса $C_5H_7NiC_5H_5$ (см. рис. 109) также предложены три различных метода получения; а именно реакция $Ni(CO)_4$ с циклопентадиеном [163], восстановление $Ni(C_5H_5)_2$ амальгамой Na/Hg в этаноле [114, 124] и реакция $NiBr_2$ со смесью C_5H_7MgCl и NaC_5H_5 [114]. Соединение возгоняется в вакууме при комнатной температуре, плавится при 41—42° и термически устойчиво вплоть до ~160°. Смесь $C_5H_7NiC_5H_5$ с фосфинами можно использовать в качестве катализатора димеризации бутадиена в циклооктадиен-1, 5 [448].

Комплекс $CH_3C_5H_6NiC_5H_4CH_3$, полученный из $Ni(CO)_4$ и метилциклопентадиена [166], представляет собой при комнатной температуре темно-красное масло; он заметно более чувствителен к воздуху, чем незамещенное соединение.

Красные твердые вещества $C_7H_5F_4NiC_5H_5$ и $C_7H_5F_3ClNiC_5H_5$, получающиеся из $Ni(C_5H_5)_2$ и C_2F_4 или C_2F_3Cl, можно рассматривать так же как производные π-циклопентадиенил-π-циклопентенилникеля (см. рис. 117). Спектры ЯМР обоих комплексов очень сходны со спектром $C_5H_7NiC_5H_5$ [322].

Рис. 117.

Рис. 118.

$C_{13}H_{17}NiC_5H_5$ — продукт реакции $C_4(CH_3)_4NiCl_2$ и NaC_5H_5 [86] — также содержит π-аллильный лиганд, как показано с помощью рентгенографического анализа (рис. 118) [89а, 461]. Никель симметрично связан с тремя аллильными атомами углерода непланарной циклобутенильной группы таким образом, что центральный атом расположен ближе к металлу (1,89 Å), чем два концевых С-атома (1,99 Å). Красные диамагнитные кристаллы, относительно устойчивые на воздухе, возгоняются в вакууме, легко растворяются в бензоле или хлороформе. Гидрирование в метаноле в присутствии платинового катализатора приводит к образованию соединения состава $C_{13}H_{21}NiC_5H_5$ [86], в котором циклический π-аллильный лиганд, вероятно, присоединен к циклопентановому кольцу. Спектр ЯМР $C_{13}H_{17}NiC_5H_5$ содержит четыре различных сигнала для четырех метильных групп [281], что несколько неожиданно, если принять во внимание структуру, указанную на рис. 118. Высказано предположение, что комплекс состоит из смеси двух изомеров, которые отличаются положением двойных связей в циклопентадиеновом заместителе [460].

При обработке данных соединений никеля бутадиеном-1, 3 образуется несколько интересных комплексов π-аллилникеля, которые, однако, устойчивы только при низких температурах. Цик-

лододекатриен-1, 5, 9-никель(0) реагирует с избытком бутадиена при 20°, образуя циклододекатриен-1, 5, 9, но при —40° он поглощает точно три молекулы C_4H_6, давая соединение с той же эмпирической формулой, что и исходное соединение [429, 434]. Структура, предложенная для этого соединения (см. рис. 119), которое плавится ниже 20°, основывается главным образом на результатах гидрирования при комнатной температуре (в результате которого получается металлический никель и количественно *н*-додекан) и на результатах реакции с окисью углерода при —60° [которая приводит к $Ni(CO)_4$ и винилциклоундекадиенону] [429]. В реакции с фосфинами замыкается циклододекатриеновое кольцо и получаются соединения $C_{12}H_{18}NiPR_3$.

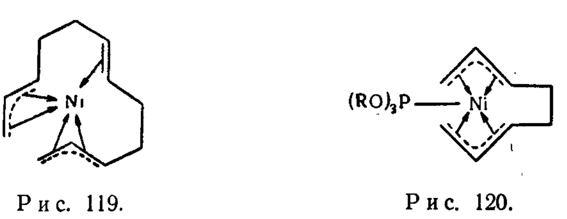


Рис. 119. Рис. 120.

Эти соединения идентичны полученным непосредственно из циклододекатриен-1, 5, 9-никеля(0) и PR_3 [429, 434].

π-Аллилникелевые комплексы, которые подобно $NiC_{12}H_{18}$ термически очень неустойчивы, образуются, когда ацетилацетонат никеля и бутадиен восстанавливаются при низких температурах в присутствии молярных количеств сильных доноров электронов, как, например, фосфинов. Из реакционной смеси можно выделить кристаллическое соединение состава $C_8H_{12}NiP(OR)_3$ ($R = o\text{-}C_6H_5C_6H_4$); полагают, что оно имеет строение, представленное на рис. 120 [429]. Это соединение быстро нагревают до 20°, и затем π-аллильный лиганд подвергают замещению, например трифенилфосфином, при этом образуется циклооктадиен-1, 5. С другой стороны, восстановление комплекса при низких температурах под действием $(C_2H_5)_2AlH$, сопровождаемое нагреванием до 20° и последующим гидролизом, приводит к выделению *н*-октана с выходом более 80%; это показывает, что первоначальное соединение содержит ациклический π-связанный лиганд [429].

М. Палладий

$(C_3H_5PdCl)_2$ — первый представитель π-аллильных комплексов палладия — был получен из $PdCl_2$ и аллилового спирта в отсутствие растворителя [386] и в водном растворе [329]. Его можно получить также по реакции $PdCl_2$ и C_3H_5Cl в 50%-ной

уксусной кислоте [253], а также с почти количественным выходом при пропускании окиси углерода через смесь аллилхлорида и $PdCl_2$ или $Na_2PdCl_4 \cdot 2H_2O$ в метаноле [463]. Желтые диамагнитные кристаллы могут возгоняться в вакууме с частичным разложением, разлагается комплекс выше 160°, давая металлический палладий и аллилхлорид. Вещество растворяется не только в полярных органических растворителях, но и в разбавленных водных растворах кислот и щелочей. Растворение, вероятно, сопровождается разрывом галогеновых мостиков; при этом, как и в случае соответствующих иодидов никеля, сначала образуются гидраты. При более высоких температурах протекает гидролиз с образованием акролеина и пропена [253]. Очевидно, полное окисление аллильных групп с образованием акролеина или, далее, метилглиоксаля не может произойти из-за недостатка комплексно связанного Pd(II). Однако метилглиоксаль образуется при нагревании до кипения $(C_3H_5PdCl)_2$ с избытком раствора $PdCl_2$ [254].

Диссоциация $(C_3H_5PdCl)_2$ имеет место не только в воде, но также и в некоторой степени в диоксане и бензоле [329]. В более полярных растворителях, как, например, диметилсульфоксиде, мостики хлора разрушаются и связи π-аллил—металл превращаются в σ-связи аллил—металл [60]. В результате этого в спектре ЯМР $(C_3H_5PdCl)_2$ в диметилсульфоксиде обнаруживаются два резонансных сигнала, тогда как при замещении протона у центрального атома углерода на бром или хлор наблюдается только один резкий сигнал. Как и в случае C_3H_5MgCl, это можно объяснить, если принять, что в растворе быстро протекает аллильная перегруппировка типа

$$CH_2{=}CX{-}CH_2^*{-}PdCl \rightleftarrows CH_2^*{=}CX{-}CH_2{-}PdCl.$$

Другие координационные связи металла, вероятно, насыщены двумя молекулами сульфоксида [60]; известно соединение состава $PdCl_2 \cdot 2(CH_3)_2SO$ [80].

$(C_3H_5PdBr)_2$ — вещество желтого цвета — можно приготовить непосредственно из металлического палладия и аллилбромида при кипячении [130]. Оно термически устойчиво приблизительно до 135°. При обработке палладия кипящим аллилиодидом и 1-металлилбромидом получаются окрашенные в красный цвет растворы, которые, однако, очень быстро разлагаются с осаждением металлического палладия [44]. $(1\text{-}CH_3C_3H_4PdCl)_2$ и $(1\text{-}CH_3C_3H_4PdBr)_2$ образуются из кротилового спирта и соответственно $PdCl_2$ и $PdBr_2$ [386].

Наиболее распространенным методом получения замещенного дихлоро-*бис*-(π-аллил)дипалладия (табл. 39) является реакция моноолефинов с $PdCl_2$ при температурах 50—100° [252—

Таблица 39

ДИХЛОРО-*бис*-(π-АЛЛИЛ)ДИПАЛЛАДИЙ, ПОЛУЧЕННЫЙ ИЗ $PdCl_2$ И ОЛЕФИНОВ [252, 252a, 254, 477]

Соединения	Исходные вещества	Выход, %	Т. разл., °С
$(1\text{-}CH_3C_3H_4PdCl)_2$	Изобутен	27	164
$(1\text{-}CH_3\text{-}2\text{-}CH_3C_3H_3PdCl)_2$	2-Метилбутен-1	32	137—138
$(1\text{-}CH_3\text{-}2\text{-}CH_3C_3H_3PdCl)_2$	2-Метилбутен-2	64	
$(1\text{-}C_2H_5\text{-}2\text{-}CH_3C_3H_3PdCl)_2$	2-Метилпентен-1	27	103—104
$(1\text{-}C_2H_5\text{-}2\text{-}CH_3C_3H_3PdCl)_2$	2-Метилпентен-2	23	
(1-*н*-C_3H_7-2-$CH_3C_3H_3PdCl)_2$	2-Метилгексен-2	34	114
(1-*изо*-C_3H_7-2-$CH_3C_3H_3PdCl)_2$	2,4-Диметилпентен-2	72	162
(1-*изо*-C_4H_9-2-$CH_3C_3H_3PdCl)_2$	2,5-Диметилгексен-2	30	112
$[1\text{-}(CH_3)_2\text{-}2\text{-}CH_3C_3H_2PdCl]_2$	2,3-Диметилбутен-1	90	125
$[1\text{-}(CH_3)_2\text{-}2\text{-}CH_3C_3H_2PdCl]_2$	2,3-Диметилбутен-2		
$[1,3\text{-}(CH_3)_2\text{-}2\text{-}C_2H_5C_3H_2PdCl]_2$	3-Этилпентен-2	98	130
(2-*трет*-$C_4H_9CH_2C_3H_4PdCl)_2$	2,4,4-Триметилпентен-1	89	204
(1-*трет*-C_4H_9-2-$CH_3C_3H_3PdCl)_2$	2,4,4-Триметилпентен-2	90	132
$(1\text{-}C_6H_5C_3H_4PdCl)_2$	β-Метилстирол	11	195—200
$(2\text{-}C_6H_5C_3H_4PdCl)_2$	α-Метилстирол	41	220—230
$(1\text{-}CH_3\text{-}2\text{-}C_6H_5C_3H_3PdCl)_2$	α, β-Диметилстирол	36	170—175
$(1\text{-}C_6H_5\text{-}2\text{-}C_6H_5C_3H_3PdCl)_2$	Метилстильбен	66	230—235
$(C_6H_9PdCl)_2$	Циклогексен-1	Низкий	85—95
$(1\text{-}CH_3C_6H_8PdCl)_2$	1-Метилциклогексен-1	Низкий	69
$(C_7H_{11}PdCl)_2$	Циклогептен-1	59	137—141
$(C_8H_{13}PdCl)_2$	1-Метилциклогептен-1	74	180
$(C_9H_{15}PdCl)_2$	1-Метилциклооктен-1	91	192,5
$(C_{12}H_{23}PdCl)_2$	Триизобутен		125

254, 477]. В этих реакциях в качестве промежуточных соединений образуются димерные дихлороолефинпалладиевые комплексы; последние реагируют дальше с выделением тепла, образуя π-аллильные комплексы после выделения HCl. Хотя обратную реакцию можно осуществить в отдельных случаях, по-видимому, существует равновесие

$$[C_nH_{2n}PdCl_2]_2 \rightleftarrows [C_nH_{2n-1}PdCl]_2 + 2HCl.$$

Получение незамещенных $(C_3H_5PdCl)_2$ из $PdCl_2$ и пропена невозможно, так как основной реакцией в этом случае является образование ацетона. Окисление с образованием насыщенных кетонов или альдегидов, которое наблюдается также при взаимодействии $PdCl_2$ с различными олефинами нормального строения, протекает через стадию образования промежуточных олефиновых, а не π-аллилпроизводных соединений палладия [254, 477]. Под действием избытка таких веществ, как $PdCl_2$, MnO_2 или $Na_2Cr_2O_7$, в кислом растворе дихлоро-*бис*-(π-аллил)-

дипалладиевые комплексы окисляются, давая α, β-ненасыщенные карбонильные соединения:

$$(C_2H_{2n-1}PdCl)_2 + 2PdCl_2 + 2H_2O \longrightarrow 2C_nH_{2n-2}O + 4Pd + 6HCl.$$

Скорость реакции существенно зависит от количества и размера заместителей при аллильных атомах углерода. Как полагают, первой ступенью этой реакции является нуклеофильная атака OH^- или H_2O в направлении одного из концевых атомов углерода π-аллильной группы [477].

Дихлоро-*бис*-(π-аллил)дипалладиевые комплексы, перечисленные в табл. 39, представляют собой желтые твердые вещества, которые относительно устойчивы на воздухе и легко растворяются в полярных органических растворителях. Те же комплексы можно получить реакцией $PdCl_2$ с парой изомерных

I II

Рис. 121.

углеводородов, например с 2-метилбутеном-1 и 2-метилбутеном-2, с 2-метилпентеном-1 и 2-метилпентеном-2, с 2, 3-диметилбутеном-1 и 2, 3-диметилбутеном-2 [252, 478]. Разложение π-аллильных палладиевых комплексов гидрокисью калия в метаноле дает смеси олефинов; например, из $(1\text{-}C_2H_5\text{-}2\text{-}CH_3C_3H_3PdCl)_2$ получаются 2-метилпентен-1 и 2-метилпентен-2, а из $[1\text{-}(CH_3)_2\text{-}2\text{-}CH_3C_3H_2PdCl]_2$— 2, 3-диметилбутен-1 и 2, 3-диметилбутен-2.

Таким образом, двойная связь может образовываться в двух положениях [62а]. Это можно рассматривать как экспериментальное доказательство предположений, выдвинутых в разделе V. 2, о том, что связи С—С в π-аллильных системах эквивалентны. Следовательно, нет различия в структуре комплексов, образующихся при реакции эфиров α, β- или β, γ-ненасыщенных карбоновых кислот с $PdCl_2$, Na_2PdCl_4 или $[(C_6H_5CN)_2PdCl_2]$ [519]. Например, дихлоро-*бис*-(1-карбэтокси-π-аллил)дипалладий образуется из $PdCl_2$ и этиловых эфиров бутен-2-овой и бутен-3-овой кислот. Структура лиганда в π-аллилсодержащем комплексе, полученном из 1-метилциклогексена-1 (см. табл. 39), вероятно, соответствует формуле I на рис. 121, а структура лиганда в комплексе, полученном из 1-метилциклопентена-1 и 1-метилциклооктена-1, может быть представлена формулой II на рис. 121 [252а].

Карбонилирование дигалогено-*бис*-(π-аллил)дипалладиевых комплексов, а также карбонилирование аллилгалогенопроизводных в присутствии соединений палладия было широко изучено, в особенности в промышленных исследовательских лабораториях. Уже упоминалось, что $(C_3H_5PdCl)_2$ образуется с высоким выходом при пропускании СО через смесь аллилхлорида и $PdCl_2$ или $Na_2PdCl_4 \cdot 2H_2O$ в метаноле. Замещенные производные, например $(1\text{-}CH_3C_3H_4PdCl)_2$ и $(2\text{-}CH_3C_3H_4PdCl)_2$, можно получить тем же методом [463]. При использовании в качестве исходных веществ смесей $PdCl_2$ и $CaCl_2$, кроме дихлоро-*бис*-(π-аллил)дипалладия, были выделены вещества, нерастворимые в хлороформе. Предполагают, что продукт, полученный из C_3H_5Cl,

Рис. 122.

имеет структуру, указанную на рис. 122, так как наблюдается сильное поглощение в ИК-спектре приблизительно при 1940 *см*$^{-1}$, которое приписывают валентным колебаниям концевых СО-групп [463]. За исключением этой полосы, спектр очень сходен со спектром $(C_3H_5PdCl)_2$.

Дигалогено-*бис*-(π-аллил)дипалладиевые комплексы реагируют с окисью углерода в бензоле при повышенном давлении; после гидролиза же получаются ненасыщенные кислоты, например, бутен-3-овая кислота из $(C_3H_5PdCl)_2$, пентен-3-овая кислота из $(1\text{-}CH_3C_3H_4PdCl)_2$ и 3-метилбутен-3-овая кислота из $(2\text{-}CH_3C_3H_4PdCl)_2$ [486]. В спирте как растворителе получаются соответствующие ненасыщенные эфиры [402а, 519]. Окись углерода всегда присоединяется к концевому атому углерода π-аллильной группы. Те же кислоты получаются с прекрасным выходом при нагревании аллилхлоридов с СО под давлением в присутствии небольших количеств дихлоро-*бис*-(π-аллил)дипалладиевых комплексов [462]. Когда в качестве катализатора этой реакции карбонилирования используются $PdCl_2$ и металлический палладий, вероятно, образуются хлоро-π-аллильные комплексы палладия как промежуточные соединения [402а, 462, 518].

Окись мезитила подобно моноолефинам реагирует с $PdCl_2$ или Na_2PdCl_4, образуя желтое диамагнитное соединение

($C_6H_9OPdCl)_2$ [329, 349, 351]. Предполагаемая структура, предложенная на основании измерений ЯМР, показана на рис. 123. Мостики хлора могут расщепляться трифенилфосфином или α-пиколином. Спектр ЯМР светло-желтого, легко растворимого $C_6H_9OPdClP(C_6H_5)_3$ свидетельствует о том, что комплекс содержит смесь двух изомеров, в которых метильная и ацетильная группы находятся либо в *цис*-, либо в *транс*-положениях. Кетогруппа не принимает участия в координационной связи с металлом, так как и $(C_6H_9OPdCl)_2$, и $C_6H_9OPdClP(C_6H_5)_3$ реагируют с 2,4-динитрофенилгидразином, образуя соответствующие 2,4-динитрофенилгидразоны [351].

Рис. 123.

Дихлоро-*бис*-(π-циклогексенил)дипалладий $(C_6H_9PdCl)_2$, данные о котором включены в табл. 39, получается с лучшим выходом из $PdCl_2$ или $Pd(CO)Cl_2$ и циклогексадиена-1,3 [164, 166, 252a, 509], чем из $PdCl_2$ и циклогексена. С циклопентадиенилом натрия он образует красные кристаллы $C_6H_9PdC_5H_5$, а с метилциклопентадиенилом натрия дает красную жидкость $C_6H_9PdC_5H_4CH_3$ [164, 166]. Взаимодействие $C_6H_9PdC_5H_5$ с фосфинами и изонитрилами приводит к образованию комплексов $Pd(PR_3)_4$ и $Pd(CNR)_2$, т. е. к полному замещению углеводородных лигандов [167, 423]. Циклопентадиен-1,3 и циклооктадиен-1,3 реагируют с $PdCl_2$ в 50%-ной водной уксусной кислоте [252a] или с Na_2PdCl_4 в кипящем метаноле [509], образуя желтые кристаллы комплексов π-диенилпалладия $(C_7H_9PdCl)_2$ и $(C_8H_{11}PdCl)_2$ соответственно. Структуры π-связанных лигандов в этих комплексах, вероятно, соответствуют структурам α,β-ненасыщенных π-аллильных систем, на что указывают исследования с помощью ЯМР- и ИК-спектроскопии [252a]. Например, в спектре ЯМР, помимо сигналов протонов π-аллильных углеродных атомов, обнаружен мультиплет в области поглощения олефинов. Однако на основании ИК-спектров $(C_7H_9PdCl)_2$ и $(C_8H_{11}PdCl)_2$ нельзя отдать предпочтение этим структурам, так как поглощение в области 1600—1650 $см^{-1}$ очень слабое [509].

Палладиевый комплекс с координированной 1-хлорметил-π-аллилгруппой, а именно $(1\text{-}ClCH_2C_3H_4PdCl)_2$, получается из $[(C_6H_5CN)_2PdCl_2]$ и бутадиена [383]. Карбонилирование этого вещества в бензоле дает 1,4-дихлорбутен-2 и 5-хлорпентен-3-оилхлорид:

Первая стадия этой реакции, вероятно, заключается в нуклеофильной атаке атома металла окисью углерода с последующей перегруппировкой, в результате которой образуются соединения ацилпалладия [517]. $(1\text{-}ClCH_2C_3H_4PdCl)_2$ реагирует с метанолом, образуя метоксипроизводное $(1\text{-}CH_3OCH_2C_3H_4PdCl)_2$, которое можно получить непосредственно при пропускании бутадиена в суспензию Na_2PdCl_4 в метаноле [364a]. Эта реакция была распространена на другие диолефины с нормальной цепью, такие, как изопрен, *транс*-пиперилен, 4-метилпентадиен-1,3, 2,3-диметилбутадиен, 2,4-диметилпентадиен-1,3 и 2,5-диметилгексадиен-2,4 [364a], а также на циклические диены-1,3 [509]. Другие спирты, которые можно также применять, этиловый и изопропиловый (табл. 40). Скорость образования производных циклических диенов-1,3 уменьшается с увеличением размера цикла.

Реакция Na_2PdCl_4 с 2,3-диметилбутадиеном в метаноле, вероятно, приводит к получению смеси двух изомеров состава $[1\text{-}CH_3OCH_2\text{-}1,2\text{-}(CH_3)_2C_3H_2PdCl)_2$, которые содержат метильные группы в *цис*- или *транс*-положении к атомам углерода 1 и 2. В других выделенных продуктах изомерии не наблюдалось. ЯМР-измерения указывают на то, что алкоксиметильный заместитель у атома углерода 1 обычно находится в *цис*-положении по отношению к протону или метильной группе у атома углерода 2. 2,5-Диметилгексадиен-2,4 реагирует с Na_2PdCl_4 в изопропаноле, давая не алкоксипроизводные, а комплекс с α,β-ненасыщенными π-аллильными лигандами (рис. 124) [364a].

В табл. 40 приведены также соединения, полученные в результате обмена или отщепления мостиковых лигандов. Очень быстрый обмен алкоксигрупп (при котором метоксипроизводные могут превращаться в этоксипроизводные и наоборот),

16 Зак. 1361

Таблица 40

КОМПЛЕКСЫ π-АЛЛИЛПАЛЛАДИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ ДИОЛЕФИНОВ [364а, 509]

Соединение	Метод получения	Выход, %	Цвет	Т. пл., °С
$(1\text{-}CH_3OCH_2C_3H_4PdCl)_2$	Na_2PdCl_4 + Бутадиен в CH_3OH	76	Желтый	97,5—99,5
$(1\text{-}CH_3OCH_2\text{-}1,2\text{-}(CH_3)_2C_3H_2PdCl)_2$	Na_2PdCl_4 + 2,3-Диметилбутадиен в CH_3OH	75	»	110—113
$(1\text{-}CH_3OCH_2\text{-}2\text{-}CH_3C_3H_3PdCl)_2$	Na_2PdCl_4 + Изопрен в CH_3OH	81	Светло-желтый	145—146 (Z)
$(1\text{-}CH_3OCH_2\text{-}2\text{-}CH_3C_3H_3PdCl)_2$	$(1\text{-}C_2H_5OCH_2\text{-}2\text{-}CH_3C_3H_3PdCl)_2$ + + CH_3OH/HCl	60		
$(1\text{-}CH_3OC(CH_3)_2C_3H_4PdCl)_2$	Na_2PdCl_4 + 4-Метилпентадиен-1,3 в CH_3OH	80	Желтый	152—153,5
$(1\text{-}CH_3OC(CH_3)_2C_3H_4PdCl)_2$	$(1\text{-}C_2H_5OC(CH_3)_2C_3H_4PdCl)_2$ + + CH_3OH/HCl	80		
$(1\text{-}CH_3OC(CH_3)_2\text{-}2\text{-}CH_3C_3H_3PdCl)_2$	Na_2PdCl_4 + 2,4-Диметилпентадиен-1,3 в CH_3OH	68	»	155—160 (Z)
$(1\text{-}CH_3OC(CH_3)_2\text{-}3\text{-}(CH_3)_2C_3H_2PdCl)_2$	Na_2PdCl_4 + 2,5-Диметилгекса-диен-2,4 в CH_3OH	74	»	170—175 (Z)
$(1\text{-}CH_3OC(CH_3)_2\text{-}3\text{-}(CH_3)_2C_3H_2PdCl)_2$	$[1\text{-}C_2H_5OC(CH_3)_2\text{-}3\text{-}(CH_3)_2C_3H_2PdCl]_2$ + + CH_3OH/HCl	85		
$(1\text{-}C_2H_5OCH_2\text{-}2\text{-}CH_3C_3H_3PdCl)_2$	Na_2PdCl_4 + Изопрен в C_2H_5OH	73	»	122—125
$(1\text{-}C_2H_5OCH_2\text{-}2\text{-}CH_3C_3H_3PdCl)_2$	$(1\text{-}CH_3OCH_2\text{-}2\text{-}CH_3C_3H_3PdCl)_2$ + + C_2H_5OH/HCl	55		
$(1\text{-}C_2H_5OC(CH_3)_2C_3H_4PdCl)_2$	Na_2PdCl_4 + 4-Метилпентадиен-1,3 в C_2H_5OH	37	»	137—139
$(1\text{-}C_2H_5OC(CH_3)_2C_3H_4PdCl)_2$	$[1\text{-}CH_3OC(CH_3)_2C_3H_4PdCl]_2$ + + C_2H_5OH/HCl	72		
$[1\text{-}C_2H_5OC(CH_3)_2\text{-}3\text{-}(CH_3)_2C_3H_2PdCl]_2$	Na_2PdCl_4 + 2,5-Диметилгексадиен-2,4 в C_2H_5OH	57	»	167—170 (Z)
$[1\text{-}C_2H_5OC(CH_3)_2\text{-}3\text{-}(CH_3)_2C_3H_2PdCl]_2$	$[1\text{-}CH_3OC(CH_3)_2\text{-}3\text{-}(CH_3)_2C_3H_2PdCl]_2$ + + C_2H_5OH/HCl	95		
$[1\text{-}изо\text{-}C_3H_7OCH_2\text{-}2\text{-}CH_3C_3H_3PdCl]_2$	Na_2PdCl_4 + Изопрен в *изо*-C_3H_7OH	21	Светло-желтый	110—122
$(1\text{-}C_4H_7\text{-}2\text{-}CH_3C_3H_3PdCl)_2$	Na_2PdCl_4 + 2,5-Диметилгекса-диен-2,4 в *изо*-C_3H_7OH	43	Темно-желтый	160 (Z)
$(4\text{-}CH_3OC_6H_8PdCl)_2$	Na_2PdCl + Циклогексадиен-1,3 в CH_3OH	74	Светло-желтый	87—91 (Z)
$(4\text{-}CH_3OC_7H_{10}PdCl)_2$	Na_2PdCl_4 + Циклогептаднен-1-3 в CH_3OH	61	Желтый	108—112 (Z)
$(4\text{-}CH_3OC_8H_{12}PdCl)_2$	Na_2PdCl_4 + Цнклооктадиен-1,3 в CH_3OH	42	»	140 (Z)
$(CH_3OC_8H_8PdCl)_2$	Na_2PdCl_4 + Циклооктатетраен в CH_3OH			130—135 (Z)
$(1\text{-}CH_3OCH_2C_3H_4PdBr)_2$	Из соответствующих хлорокомплексов и LiBr, NaI, KSCN в ацетоне	83	»	93—94
$(1\text{-}CH_3OCH_2\text{-}2\text{-}CH_3C_3H_3PdBr)_2$		84	Светло-желтый	136
$(1\text{-}CH_3OCH_2\text{-}2\text{-}CH_3C_3H_3PdI)_2$		56	Желтый	110—111
$(1\text{-}CH_3OCH_2\text{-}2\text{-}CH_3C_3H_3PdSCN)_2$		63	Кремовый	144—145
$(1\text{-}CH_3OC(CH_3)_2C_3H_4PdBr)_2$		79	Желтый	142—144
$[1\text{-}CH_3OC(CH_3)_2C_3H_4PdJ]_2$		75	»	135—142
$[1\text{-}CH_3OCH_2\text{-}1,2\text{-}(CH_3)_2C_3H_2PdBr]_2$		50	»	110—114
$[1\text{-}CH_3OC(CH_3)_2\text{-}3\text{-}(CH_3)_2C_3H_2PdBr]_2$		38	»	170—171 (Z)
$[1\text{-}CH_3OC(CH_3)_2\text{-}3\text{-}(CH_3)_2C_3H_2PdI]_2$		51	»	157—160 (Z)
$(4\text{-}CH_3OC_8H_{12}PdBr)_2$		78	»	130 (Z)
$1\text{-}CH_3OCH_2C_3H_4PdCl$ (пиридин)	$(1\text{-}CH_3OCH_2C_3H_4PdCl)_2$ + Пиридин в CH_2Cl_2	54	Светло-желтый	
$1\text{-}CH_3OC(CH_3)_2C_3H_4PdCl$ (хинолин)	$[1\text{-}CH_3OC(CH_3)_2C_3H_4PdCl]_2$ + Хинолин в CH_2Cl_2	43		
$1\text{-}CH_3OC(CH_3)_2\text{-}3\text{-}(CH_3)_2C_3H_2PdCl$ (пиридин)	$[1\text{-}CH_3OC(CH_3)_2\text{-}3\text{-}(CH_3)_2C_3H_2PdCl]_2$ + + C_6H_6	49	Кремовый	
$4\text{-}CH_3OC_8H_{12}PdCl$ (пиридин)	$(4\text{-}CH_3OC_8H_{12}PdCl)_2$ + Пиридин в CH_2Cl_2	47	Желтый	

Продолжение

Соединение	Метод получения	Выход, %	Цвет	Т. пл., °С
C_8H_5Pd (ацетилацетон)	Из соответствующих хлорокомплексов и ацетилацетоната таллия в бензоле	52	Светло-желтый	72—75 (Z)
1-$CH_3C_3H_4Pd$ (ацетилацетон)		62	Кремовый	122—125
1-CH_3OCH_2-2-$CH_3C_3H_3Pd$ (ацетилацетон)		54	Кремовый	111—114
1-$CH_3OCHCH_3C_3H_4Pd$ (ацетилацетон)		42	Светло-желтый	65—75 (Z)
1-CH_3OCH_2-1,2-$(CH_3)_2C_3H_2Pd$ (ацетилацетон)		20	То же	97—103
1-$CH_3OC(CH_3)_2$-2-$CH_3C_3H_3Pd$ (ацетилацетон)		55	» »	120—123
1-C_4H_7-2-$CH_3C_3H_3Pd$ (ацетилацетон)		46	Желтый	115—118 (Z)
4-$CH_3OC_7H_{10}Pd$ (ацетилацетон)		31	»	80—84
4-$CH_3OC_8H_{12}Pd$ (ацетилацетон)		40	Светло-желтый	120—125 (Z)
$CH_3OC_8H_8Pd$ (ацетилацетон)		5	Желтый	84—88
$C_3H_5PdC_5H_5$			Красный	63—63,5
1-CH_3OCH_2-2-$CH_3C_3H_3PdC_5H_5$			Темно-красный	т. кип. 35 (10^{-2} *мм*)
1-$CH_3OC(CH_3)_2C_3H_4PdC_5H_5$	Из соответствующих хлорокомплексов и циклопентадиенида натрия в тетрагидрофуране		То же	т. кип. 25 (10^{-2} *мм*)
1-$CH_3OC(CH_3)_2$-2-$CH_3C_3H_3PdC_5H_5$			» »	т. кип. 25 (10^{-2} *мм*)
1-$CH_3OC(CH_3)_2$-3-$(CH_3)_2C_3H_2PdC_5H_5$			» »	57—58
1-C_4H_7-2-$CH_3C_3H_3PdC_5H_5$			» »	48—54
$CH_3OC_8H_3PdC_5H_5$		23	» »	100—105 (Z)

вероятно, протекает через стадию образования промежуточного иона карбония следующего типа:

В π-аллил-π-циклопентадиенилпалладии (см. табл. 40) связь между пятичленным циклом и металлом не очень прочна. Когда комплекс обрабатывают электрофильными (HCl, Br_2, $AlCl_3$, $FeCl_2$) или нуклеофильными (*н*-C_4H_9Li) реагентами, происходит

Рис. 124.

быстрое отщепление циклопентадиенильной группы, и если присутствует галоген, можно выделить дигалогено-*бис*-(π-аллил)-дипалладий почти с количественным выходом [472]. Более сильные нуклеофильные реагенты, как, например, изонитрилы, вызывают отщепление как циклопентадиенильного, так и аллильного лиганда, так что образуются соединения $Pd(CNR)_2$ [167, 423].

В литературе имеется краткое сообщение о замещенных π-аллил-π-циклопентадиенилпалладиевых комплексах общей структуры $C_3H_5PdC_5H_4R$ (R=CH_3, C_2H_5, *н*-C_3H_7, C_8H_5) [364], а также о светло-желтом $Pd(C_3H_5)_2$ [429].

Если в бензольный раствор $[(C_6H_5CN)_2PdCl_2]$ пропускают аллен, то образуется комплекс $(2\text{-}ClC_3H_4PdCl)_2$ [303а, 380]. При изменении условий реакции можно получить с высоким выходом $[(2\text{-}ClC_3H_4)(2\text{-}ClC_3H_4C_3H_4)Pd_2Cl_2]$ и $(2\text{-}ClC_3H_4C_3H_4PdCl)_2$ (формулы I и II, рис. 125) [380а]. Соединение II получается также, когда аллен реагирует с Na_2PdCl_4, в метаноле; если применять Na_2PdBr_4, то получается соответствующий комплекс $(2\text{-}BrC_3H_4C_3H_4PdBr)_2$ [303а]. С другой стороны, галогеновые мостики могут расщепляться аминами и ацетилацетоном или замещаться другими лигандами, способными к образованию мостиков, например Br, I, SCN. Метилаллен и 1,1-диметилаллен также реагируют с $[(C_6H_5CN)_2PdCl_2]$, давая π-аллильные комплексы [303а]. С помощью спектров ЯМР $(2\text{-}ClC_3H_4PdCl)_2$ получено доказательство взаимодействия между протонами H_1 и H_2 (обозначения соответствуют рис. 105) в π-аллильном

лиганде; константа спин-спинового взаимодействия $J_{1,2}$ равна 2 *гц* [303а].

Родственным по структуре замещенному дигалогено-*бис*-(π-аллил)дипалладию является комплекс $[C_4(C_6H_5)_4(OC_2H_5)PdCl]_2$, полученный в качестве главного продукта при взаимодействии

Рис. 125.

различных соединений палладия с дифенилацетиленом в присутствии этанола [34, 35, 312, 491, 521]. При обработке кислотами HX этот комплекс превращается в дигалогенотетрафенилциклобутадиенпалладий $C_4(C_6H_5)_4PdCl_2$, который в свою очередь реагирует с основаниями, например ацетатом натрия в этаноле, образуя изомерное соединение $[C_4(C_6H_5)_4(OC_2H_5)PdCl]_2$.

Рис. 126.

Рентгенографическим методом доказано [461], что оба комплекса состава $[C_4(C_6H_5)_4(OC_2H_5)PdCl]_2$ являются геометрическими изомерами (см. рис. 126), в которых фенильная и этоксильная группы у тетраэдрического атома углерода циклобутенильного лиганда меняются местами.

Н. Платина

До сих пор сообщалось только об одном π-аллильном комплексе платины, а именно о $C_3H_5PtC_5H_5$, полученном из хлоропропиленплатины, C_3H_5MgBr и NaC_5H_5 [384]. Это лимонно-желтое твердое вещество (т. пл. 63—64°), очень летучее, устойчивое на воздухе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Abel E. W., Singh A., Wilkinson G., J. Chem. Soc., **1960**, 1321.
2. Abel E. W., Bennet M. A., Burton R., Wilkinson G., J. Chem. Soc., **1958**, 4559.
3. Abel E. W., Bennet M. A., Wilkinson G., Proc. Chem. Soc., **1958**, 152.
4. Abel E. W., Bennet M. A., Wilkinson G., J. Chem. Soc., **1959**, 2323.
5. Abel E. W., Bennet M. A., Wilkinson G., J. Chem. Soc., **1959**, 3178.
6. Alderman P. R. H., Owston P. G., Rowe J. M., Acta Cryst., **13**, 374 (1960).
7. Aldridge C. L., Jonassen H. B., Pulkkinen E., Chem. and Ind., **1960**, 374.
8. Alexander R. A., Baenziger N. C., Carpenter C., Doyle J. R., J. Am. Chem. Soc., **82**, 535 (1960).
9. Allegra G., Perego G., Ric. Sci., Parte II, **1A**, 362 (1961).
10. Angelici R. J., Fischer E. O., J. Am Chem. Soc., **85**, 3733 (1963).
11. Ariyaratne J. P. K., Green M. L. H., Nagy P. L. I., Proc. Chem. Soc., **1963**, 107.
12. Armstrong V. S., Prout C. K., J. Chem. Soc., **1962**, 3770.
13. Arnet J. E., Pettit R., J. Am. Chem. Soc., **83**, 257 (1961).
14. Avram M., Dinu D., Nenitzescu C. D., Chem. and Ind., **1959**, 257.
15. Avram M., Fritz H. P., Keller H. J., Mateescu G., McOmie J. F. W., Sheppard N., Nenitzescu C. D., Tetrahedron, **19**, 187 (1963).
16. Avram M., Fritz H. P., Keller H. J., Kreiter C. G., Mateescu G., McOmie J. F. W., Sheppard N., Nenitzescu C. D., Tetrahedron Letters, № 24, 1611 (1963).
17. Avram M., Marica E., Nenitzescu C. D., Chem. Ber., **92**, 1088 (1959).
18. Avram M., Mateescu G., Dinulescu J. D., Marica E., Nenitzescu C. D., Tetrahedron Letters, № 1, 21 (1961).
19. Avram M., Nenitzescu C. D., Marica E., Chem. Ber., **90**, 1857 (1957).
20. Avram M., Sliam E., Nenitzescu C. D., Ann., **636**, 184 (1960).
21. Baenziger N. C., Doyle J. R., Carpenter C., Acta Cryst., **14**, 303 (1961).
22. Baenziger N. C., Doyle J. R., Richards G. F., Carpenter C. L., Adv. Chem. of the Coordination Compounds, McMillan, N. Y., 1961, p. 136.
23. Baker W., McOmie J. F. W., Non-benzenoid Aromatic Compounds, Interscience, N. Y., 1959, chap. 8, p. 352.
24. Bennet M. A., Chem. Revs., **62**, 611 (1962), particularly 634—637.
25. Bennet M. A., Chem. Revs., **62**, 611 (1962), particularly 647.
26. Bennet M. A., Pratt L., Wilkinson G., J. Chem. Soc., **1961**, 2037.
27. Bennet M. A., Wilkinson G., Chem. and Ind., **1959**, 1516.
28. Bennet M. A., Wilkinson G., J. Chem. Soc., **1961**, 1418.
29. Bertrand J. A., Jonassen H. B., Moore D. W., Inorg. Chem., 2, 601 (1963).
30. Bieber T. J., Chem. and Ind., **1957**, 1126.
31. Bird C. W., Cookson R. C., Hudec J., Chem. and Ind., **1960**, **20**.
32. Birnbaum K., Ann., **145**, 67 (1968).

33. Bittler K., Thesis, Techn. Hochschule, München, November, 1962.
34. Blomquist A. T., Maitlis P. M., 141. Meeting of the Am. Chem. Soc., Washington, D. C., March 1962, Abstr. 25.
35. Blomquist A. T., Maitlis P. M., J. Am. Chem. Soc., **84**, 2329 (1962).
36. Boston J. L., Sharp D. W. A., Wilkinson G., J. Chem. Soc., (1962), 3488.
37. Braye E. H., Hübel W., Chem. and Ind., **1959**, 1250.
38. Braye E. H., Hübel W., Caplier J., J. Am. Chem. Soc., **83**, 4406 (1961).
39. Breitschaft S., Thesis, Univers. München, June, 1964.
40. Brenner K. S., Fischer E. Ol, Fritz H. P., Kreiter C. G., Chem. Ber., **96**, 2632 (1963).
41. Brockway L. O., Ewens R. V. G., Lister M., Trans. Faraday Soc., **34**, 1350 (1938).
42. Brown D. A., Chem. and Ind., **1959**, 126.
43. Brown D. A., J. Inorg. Nucl. Chem., **10**, 49 (1959).
44. Bürger R., Thesis, Univers. München, May 1962.
45. Burton R., Green M. L. H., Abel E. W., Wilkinson G., Chem and Ind., **1958**, 1952.
46. Burton R., Pratt L., Wilkinson G., J. Chem. Soc., **1960**, 4290.
47. Burton R., Pratt L., Wilkinson G., J. Chem. Soc., **1961**, 594.
48. Burton R., Wilkinson G., Chem and Ind., **1958**, 1205.
49. Cais M., Feldkimel M., Tetrahedron Letters, № 13, 444 (1961).
50. Calderazzo F., Calvi P. L., Chim and Ind., **44**, 1217 (1962).
51. Calvin G., Coates G. E., J. Chem. Soc., **1960**, 2008.
52. Chatt J., Olefine and Acetylene Complexes of the Transition Metals, in «Chimica Inorganica», IV. Corso estive di chimica, Roma, Academia Nazionale dei Lincei, 1961, p. 155.
53. Chatt J., Duncanson L. A., J. Chem. Soc., **1953**, 2939.
54. Chatt J., Hayter R. G., J. Chem. Soc., **1961**, 896.
55. Chatt J., Vallarino L. M., Venanzi L. M., J. Chem. Soc., **1957**, 2496.
56. Chatt J., Vallarino L. M., Venanzi L. M., J. Chem. Soc., **1957**, 3413.
57. Chatt J., Venanzi L. M., Nature, **177**, 852 (1956).
58. Chatt J., Venanzi L. M., J. Chem. Soc., **1957**, 4735.
59. Chatt J., Wilkins R. G., J. Chem. Soc., **1952**, 2622.
60. Chien J. C. W., Dehm H. C., Chem. and Ind., **1961**, 745.
61. Chiusoli G. P., Cometti G., Chim. and Ind., **45**, 401 (1963).
62. Chiusoli G. P., Merzoni S., Z. Naturforschg., **17b**, 850 (1962).
62a. Christ H., Hüttel R., Angew. Chem., **75**, 921 (1963).
63. Churchill M. R., Gerloch M., Mason R., Proc. Chem. Soc., **1963**, 107.
64. Churchill M. R., Mason R., Proc. Chem. Soc., **1963**, 112.
65. Clarkson R., Jones E. R. H., Wailes P. C., Whiting M. C., J. Am. Chem. Soc., **78**, 6206 (1956).
66. Coates G. E., Organometallic Compounds, Methuen, London, 2nd ed., 1960, p. 339.
67. Coates G. E., Organometallic Compounds, Methuen, London, 2nd ed., 1960, p. 342.
67a. Collins R. L., Pettit R., J. Am. Chem. Soc., **85**, 2332 (1963).
68. Colton R., Levitus R., Wilkinson G., Nature, **186**, 233 (1960).
69. Cookson R. C., Jones D. W., Proc. Chem. Soc., **1963**, 115.
70. Cope A. C., Bumgardner C. L., J. Am. Chem. Soc., **78**, 2812 (1956).
71. Cope A. C., Campbell H. C., J. Am. Chem. Soc., **74**, 179 (1952).

72. Cope A. C., Estes L. L., J. Am. Chem. Soc., **72**, 1128 (1950).
73. Cope A. C., Haven A. C., Hamp H. L., Trumbull E. R., J. Am. Chem. Soc., **74**, 4867 (1952).
74. Cope A. C., Hochstein F. A., J. Am. Chem. Soc., **72**, 1515 (1950).
75. Cope A. C., Kintner M. R., J. Am. Chem. Soc., **72**, 630 (1950).
76. Cope A. C., Kintner M. R., J. Am. Chem. Soc., **73**, 3424 (1951).
77. Cope A. C., Marshall D. J., J. Am. Chem. Soc., **75**, 3208 (1953).
78. Cope A. C., Stevens C. L., Hochstein F. A., J. Am. Chem. Soc., **72**, 2510 (1950).
79. Cotton F. A., J. Chem. Soc., **1960**, 400.
80. Cotton F. A., Francis R., J. Am. Chem. Soc., **82**, 2986 (1960).
81. Cotton F. A., Leto J. R., Chem. and Ind., **1958**, 1592.
82. Cotton F. A., Zingales F., Chem. and Ind., **1960**, 1219.
83. Cousins M., Green M. L. H., J. Chem. Soc., **1963**, 889.
84. Graig D. P., Doggett G., J. Chem. Soc., **1963**, 4189.
85. Griegee R., Louis G., Chem. Ber., **90**, 417 (1957).
86. Griegee R., Ludwig P., Chem. Ber., **94**, 2038 (1961).
87. Griegee R., Schröder G., Angew. Chem., **71**, 70 (1959).
88. Griegee R., Schröder G., Ann., **623**, 1 (1959).
89. Cristol S. J., Snell R. L., J. Am. Chem. Soc., **80**, 1950 (1958).
89a. Dahl L. F., частное сообщение.
90. Dahl L. F., Smith D. L., J. Am. Chem. Soc., **83**, 752 (1961).
91. Dahl L. F., Wei C. H., Inorg. Chem., **2**, 713 (1963).
92. Dauben H. J., Jr., Bertelli D. J., J. Am. Chem. Soc., **83**, 497 (1961).
93. Dauben H. J., Jr., Honnen L. R., J. Am. Chem. Soc., **80**, 5570 (1958).
94. Dauben H. J., Jr., Honnen L. R., Pratt T. J., Bertelli D. J., 15. Southwest Regional Meeting Am. Chem. Soc., Baton Rouge, La., December 1959, Abstr. 89.
95. Davison A., Green M. L. H., Wilkinson G., J. Chem. Soc., **1961**, 3172.
96. Davison A., McFarlane W., Pratt L., Wilkinson G., Chem. and Ind., **1961**, 553.
97. Davison A., McFarlane W., Pratt L., Wilkinson G., J. Chem. Soc., **1962**, 4821.
98. Davison A., McFarlane W., Wilkinson G., Chem. and Ind., **1962**, 820.
99. Dehm H. C., Chien J. C. W., J. Am. Chem. Soc., **82**, 4429 (1960).
100. Dewar M. J. S., J. Chem. Soc., **1946**, 208.
101. Dewar M. J. S., Bull. Soc. Chim. France, **18**, C79 (1951).
102. Dickens B., Lipscomb W. N., J. Am. Chem. Soc., **83**, 489 (1961).
103. Dickens B., Lipscomb W. N., J. Am. Chem. Soc., **83**, 4862 (1961).
104. Dickens R. S., Lipscomb W. N., Chem. and Ind., **37**, 2084 (1962).
105. Dickson R. S., Wilkinson G., Chem. and Ind., **1963**, 1432.
106. Dietrich H., Uttech O. S., Naturwissenschaften, Proc. Chem. Soc., **50**, 613 (1963).
107. Dodge R. P., Mills O. S., Schomaker V., Proc. Chem. Soc., **1963**, 380.
108. Dodge R. P., Schomaker V., Nature, **186**, 798 (1960).
108a. Doering W. von E., Rothe W. R., Angew. Chem., **75**, 27 (1963).
109. Doyle J. R., Baenziger N. C., Haight H., Richards G. F., Symposium, Current Trends in Organometallic Chemistry, Cincinnati, Ohio, June 1963, Abstr. 60.
110. Doyle J. R., Hutchinson J. H., Baenziger N. C., Tresselt L. W., J. Am. Chem. Soc., **83**, 2768 (1961).
111. Doyle J. R., Jonassen H. B., J. Am. Chem. Soc., **78**, 3965 (1965).
112. Dubeck M., J. Am. Chem. Soc., **82**, 502 (1960).

113. Dubeck M., J. Am. Chem Soc., **82**, 6193 (1960).
114. Dubeck M., Filbey A. H., J. Am. Chem. Soc., **83**, 1257 (1961).
115. Dubini M., Chiusoli G. P., Montino F., Tetrahedron Letters, № 24, 1591 (1963).
116. Dunitz J. D., Mez H. C., Mills O. S., Pauling P., Shearer H. M. M., Angew. Chem., **72**, 755 (1960).
117. Dunitz J. D., Mez H. C., Mills O. S., Shearer H. M. M., Helv. Chim Acta, **45**, 647 (1962).
118. Dunitz J. D., Pauling P., Helv. Chim. Acta, **43**, 2188 (1960).
119. Emerson G. F., Mahler J., Pettit R., 141. Meeting Am. Chem. Soc., Washington, D. C., March 1962, Abstr. 12Q.
120. Emerson G. F., Pettit R., J. Am. Chem. Soc., **84**, 4591 (1962).
121. Engebretson G., Rundle R. E., J. Am. Chem. Soc., **85**, 481 (1963).
122. Erdmann H., Köthner P., Z. Anorg. Allg. Chem., **18**, 48 (1898).
123. Fichtel K., Thesis, Univers. München, July 1961.
124. Filbey A. H., Wollensak J. C., Keblys K. A., 138. Meeting Am. Chem. Soc., N. Y., September 1960, Abstr. 54.
125. Fischer E. O., Bittler K., Fritz H. P., Z. Naturforschg., **18b**, 83 (1963).
126. Fischer E. O., Breitschaft S., Angew. Chem., **75**, 94 (1963).
127. Fischer E. O., Breitschaft S., Angew. Chem., **75**, 167 (1963).
128. Fischer E. O., Breitschaft S., Chem. Ber., **96**, 2451 (1963).
129. Fischer E. O., Bürger G., Z. Naturforschg., **16b**, 77 (1961).
130. Fischer E. O., Bürger G., Z. Naturforschg., **16b**, 702 (1961).
131. Fischer E. O., Bürger G., Chem. Ber., **94**, 2409 (1961).
131a. Fischer E. O., Bürger G., Z. Naturforschg., **17b**, 484 (1961).
132. Fischer E. O., Fellmann W., Herberich G. E., Chem. Ber., **95**, 2254 (1962).
133. Fischer E. O., Fichtel K., Chem. Ber., **94**, 1200 (1961).
134. Fischer E. O., Fichtel K., Chem. Ber., **95**, 2063 (1961).
135. Fischer E. O., Fischer R. D., Angew. Chem., **72**, 919 (1960).
136. Fischer E. O., Fischer R. D., Z. Naturforschg., **16b**, 556 (1961).
137. Fischer E. O., Fischer R. D., Z. Naturforschg., **16b**, 475 (1961).
138. Fischer E. O., Fritz H. P., Z. Physik. Chem., N. F., **17**, 132 (1958).
139. Fischer E. O., Fröhlich W., Chem. Ber., **92**, 2995 (1959).
140. Fischer E. O., Fröhlich W., Z. Naturforschg., **15b**, 266 (1960).
141. Fischer E. O., Herberhold M., Z. Naturforschg., **16b**, 841 (1961).
142. Fischer E. O., Herberhold M., in «Essays in Coordination Chemistry», Experientia Supplement XI, Birkhäuser Verlag, Basel — Stuttgart, 1964, p. 259.
143. Fischer E. O., Herberich G. E., Chem. Ber., **94**, 1517 (1961).
144. Fischer E. O., Kögler H. P., Kuzel P., Chem. Ber., **93**, 3006 (1960).
145. Fischer E. O., Kuzel P., Fritz H. P., Z. Naturforschg., **16b**, 138 (1961).
146. Fischer E. O., Kuzel P., Ulm K., Z. Anogr. Allg. Chem., **319**, 253 (1963).
147. Fischer E. O., Müller J., Z. Naturforschg., **17b**, 776 (1962).
148. Fischer E. O., Müller J., Z. Naturforschg., **18b**, 413 (1963).
149. Fischer E. O., Müller J., J. Organometal. Chem., **1**, 89 (1963).
150. Fischer E. O., Müller J., Z. Naturforschg., **18b**, 1137 (1963).
151. Fischer E. O., Müller J., Chem. Ber., **96**, 3217 (1963).
152. Fischer E. O., Müller J., J. Organometal. Chem., **1**, 464 (1964).
153. Fischer E. O., Müller J., Kuzel P., Revue de Chimie (Bucarest), № 2, (1962), 827.
154. Fischer E. O., Öfele K., Chem. Ber., **90**, 2532 (1957).

155. Fischer E. O., Palm C., Z. Naturforschg., **14b**, 347 (1959).
156. Fischer E. O., Palm C., Z. Naturforschg., **14b**, 598 (1959).
157. Fischer E. O., Palm C., неопубликованные данные, см.: Arbeitsbericht von C. Palm an die Deutsche Forschungsgemeinschaft, № 51/13, October 1962.
158. Fischer E. O., Palm C., Fritz H. P., Chem. Ber., **92**, 2645 (1959).
159. Fischer E. O., Schneider R., неопубликованные данные, см.: Arbeitsbericht von R. Schneider an die Deutsche Forschungsgemeinschaft, № 51/17, June 1963.
160. Fischer E. O., Semmlinger W., Naturwissenschaften, **48**, 525 (1961).
161. Fischer E. O., Ulm K., Z. Naturforschg., **15b**, 59 (1960).
162. Fischer E. O., Ulm K., Chem. Ber., **94**, 2413 (1961).
163. Fischer E. O., Werner H., Chem. Ber., **92**, 1423 (1959).
164. Fischer E. O., Werner H., Chem. Ber., **93**, 2075 (1960).
165. Fischer E. O., Werner H., Tetrahedron Letters, № 1, 17 (1961).
166. Fischer E. O., Werner H., Chem. Ber., **95**, 695 (1962).
167. Fischer E. O., Werner H., Chem. Ber., **95**, 703 (1962).
168. Fischer E. O., Werner H., Z. Chem., **2**, 174 (1962).
169. Fischer E. O., Wirzmüller A., Z. Naturforschg., **12b**, 737 (1957).
170. Fischer E. O., Zahn U., Chem. Ber., **92**, 1624 (1959).
171. Fischer E. O., Zahn U., Baumgärtner F., Z. Naturforschg., **14b**, 133 (1959).
172. Fischer R. D., Chem. Ber., **93**, 165 (1960).
173. Fischer R. D., Thesis, Univers. München, November 1961.
174. Freedman H. H., J. Am. Chem. Soc., **83**, 2194 (1961).
175. Freedman H. H., J. Am. Chem. Soc., **83**, 2195 (1961).
176. Freedman H. H., Frantz A. M., Jr., 141. Meeting Am. Chem. Soc., Washington, D. C., March 1961, Abstr. 26.
177. Freedman H. H., Frantz A. M., Jr., J. Am. Chem. Soc., **84**, 2329 (1962).
178. Freedman H. H., Petersen D. R., J. Am. Chem. Soc., **84**, 2837 (1962).
179. Fritz H. P., Thesis, Techn. Hochschule München, December 1958.
180. Fritz H. P., Z. Naturforschg., **16b**, 415 (1961).
181. Fritz H. P., Adv. Chem. of the Coordination Compounds, McMillan, N. Y., 1961, p. 238.
182. Fritz H. P., Chem. Ber., **94**, 1217 (1961).
183. Fritz H. P., Chem. Ber., **95**, 820 (1962).
184. Fritz H. P., Habilitationsschrift, Univers. Müunchen, July 1962.
185. Fritz H. P., Keller H., Z. Naturforschg., **16b**, 231 (1961).
186. Fritz H. P., Keller H., Z. Naturforschg., **16b**, 348 (1961).
187. Fritz H. P., Keller H., Chem. Ber., **95**, 158 (1962).
188. Fritz H. P., Keller H., Chem. Ber., **95**, 2259 (1962).
189. Fritz H. P., Keller H., Chem. Ber., **96**, 1676 (1963).
190. Fritz H. P., Keller H., Fischer E. O., Naturwissenschaften, **48**, 518 (1961).
191. Fritz H. P., Kreiter C. G., J. Organometal. Chem., **1**, 70 (1963).
192. Fritz H. P., Kreiter C. G., Chem. Ber., **97**, 1398 (1964).
193. Fritz H. P., McOmie J. F. W., Sheppard N., Tetrahedron Letters, № 26, 35 (1960).
194. Fritz H. P., Schwarzhans K. E., J. Organometal. Chem., **1**, 208 (1964).
195. Fröhlich W., Thesis, Univers. München, January 1961.
196. Furlani C., Collamati I., Chem. Ber., **95**, 2928 (1962).
197. Гельман А. Д., ДАН СССР, **23**, 532 (1939).

198. Гельман А. Д., Изв. Сект. платины ИОНХ АН СССР, 17, 5 (1940).
199. Гельман А. Д., ДАН СССР, 31, 760 (1941).
200. Гельман А. Д., ДАН СССР, 32, 347 (1941).
201. Гельман А. Д., ДАН СССР, 33, 462 (1941).
202. Гельман А. Д., ДАН СССР, 38, 243 (1943).
203. Гельман А. Д., ДАН СССР, 38, 272 (1943).
204. Гельман А. Д., Изв. Сект. платины ИОНХ АН СССР, 20, 139 (1947).
205. Гельман А. Д., Мелаш Е. А., Изв. Сект. платины ИОНХ АН СССР, 20, 21 (1947).
206. Gilliland E. R., Bliss H. L., Kip C. E., J. Am. Chem. Soc., 63, 2088 (1941).
207. Goetz R. W., Orchin M., J. Am. Chem. Soc., 85, 2782 (1963).
208. Green M. L. H., Nagy P. L. I., Proc. Chem. Soc., 1961, 378.
209. Green M. L. H., Nagy P. L. I., Z. Naturforschg., 18b, 162 (1963).
210. Green M. L. H., Nagy P. L. I., J. Chem. Soc., 1963, 189.
211. Green M. L. H., Pratt L., Wilkinson G., J. Chem. Soc., 1959, 3753.
212. Green M. L. H., Pratt L., Wilkinson G., J. Chem. Soc., 1960, 989.
213. Green M. L. H., Stear A. N., J. Organometal. Chem., 1, 230 (1964).
214. Green M. L. H., Wilkinson G., J. Chem. Soc., 1958, 4314.
215. Gutowsky H. S., Karplus M., Grant D. M., J. Chem. Phys., 31, 1278 (1959).
216. Guy R. G., Shaw B. L., Olefin Acetylene, and π-Allylic Complexes of Transition Metals in «Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry», Vol. 4, 1962, 111—118.
217. Haight H. L., Doyle J. R., Baenziger N. C., Richards G. F., Inorg. Chem., 2, 1301 (1963).
218. Hallam B. F., Pauson P. L., J. Chem. Soc., 1958, 642.
219. Hallam B. F., Pauson P. L., J. Chem. Soc., 1958, 646.
220. Heck R. F., J. Org. Chem., 28, 604 (1963).
221. Heck R. F., J. Am. Chem. Soc., 85, 651 (1963).
222. Heck R. F., J. Am. Chem. Soc., 85, 655 (1963).
223. Heck R. F., J. Am. Chem. Soc., 85, 657 (1963).
224. Heck R. F., J. Am. Chem. Soc., 85, 1460 (1963).
225. Heck R. F., J. Am. Chem. Soc., 85, 1918 (1963).
226. Heck R. F., J. Am. Chem. Soc., 85, 2013 (1963).
227. Heck R. F., J. Am. Chem. Soc., 85, 3116 (1963).
228. Heck R. F., J. Am. Chem. Soc., 85, 3381 (1963).
229. Heck R. F., J. Am. Chem. Soc., 85, 3383 (1963).
230. Heck R. F., J. Am. Chem. Soc., 85, 3387 (1963).
231. Heck R. F., Symposium, Current Trends in Organometallic Chemistry, Cincinnati, Ohio, June 1963, Abstr. 57.
232. Heck R. F., Breslow D. S., J. Am. Chem. Soc., 82, 750 (1960).
233. Heck R. F., Breslow D. S., J. Am. Chem. Soc., 82, 4438 (1960).
234. Heck R. F., Breslow D. S., J. Am. Chem. Soc., 83, 1097 (1961).
235. Heck R. F., Breslow D. S., J. Am. Chem. Soc., 83, 4023 (1961).
236. Heck R. F., Breslow D. S., J. Am. Chem. Soc., 85, 2779 (1963).
237. Heck R. F., Chien J. C. W., Breslow D. S., Chem. and Ind., 1961, 986.
238. Hendra P. J., Powell D. B., Spectrochim. Acta, 17, 913 (1961).
239. Herberhold M., Diploma-Thesis, Univers. München, October 1961.
240. Herberich G. E., Thesis, Univers. München, November 1962.
241. Hock A. A., Mills O. S., Proc. Chem. Soc., 1958, 233.
242. Hock A. A., Mills O. S., Acta Cryst., 14, 139 (1961).

243. Hoehn H. H., Pratt L., Watterson K. F., Wilkinson G., J. Chem. Soc., 1961, 2738.
244. Hofmann K. A., v. Narbutt J., Ber. Dtsch. Chem., Ges., 41, 1625 (1908).
245. Holden J. R., Baenziger N. C., J. Am. Chem. Soc., 77, 4987 (1955).
246. Holmes J. D., Pettit R., J. Am. Chem. Soc., 85, 2531 (1963).
247. Hübel W., неопубликованные данные.
248. Hübel W., Braye E. H., J. Inorg. Nucl. Chem., 10, 250 (1959).
249. Hübel W., Braye E. H., Clauss A., Weiss E., Krüerke U., Brown D. A., King G. S. D., Hoogzand C., J. Inorg. Nucl. Chem., 9, 204 (1959).
250. Hübel W., Merenyi R., Chem. Ber., 96, 930 (1963).
251. Hübel W., Weiss E., Chem. and Ind., 1959, 603.
252. Hüttel R., Christ H., Chem. Ber., 96, 3101 (1963).
252a. Hüttel R., Dietl H., Christ H., Chem. Ber., 97, 2037 (1964).
253. Hüttel R., Kratzer J., Angew. Chem., 71, 456 (1959).
254. Hüttel R., Kratzer J., Bechter M., Chem. Ber., 94, 766 (1961).
255. Huttner G., Diploma-Thesis, Univers. München, May 1964.
256. Ibera J. A., Snyder R. G., J. Am. Chem. Soc., 84, 495 (1962).
257. Ibers J. A., Snyder R. G., Acta Cryst., 15, 923 (1962).
258. Impastato F. J., Ihrman K. J., J. Am. Chem. Soc., 83, 3726 (1961).
259. Irving R. J., J. Chem. Soc., 1956, 2879.
260. Jensen K. A., Acta Chem. Scand., 7, 866 (1953).
261. Jensen K. A., Acta Chem. Scand., 7, 868 (1953).
262. Jonassen H. B., Field J. E., J. Am. Chem. Soc., 79, 1275 (1957).
263. Jonassen H. B., Stearns R. J., Kenttämaa J., J. Am. Chem. Soc., 80, 2586 (1958).
264. Jones D., Parshall G. W., Pratt L., Wilkinson G., Tetrahedron Letters, № 2, 48 (1961).
265. Jones D., Pratt L., Wilkinson G., J. Chem. Soc., 1962, 4458.
266. Jones D., Wilkinson G., Chem. and Ind., 1961, 1408.
267. Jones E. R. H., Wailes P. C., Whiting M. C., J. Chem. Soc., 1955, 4021.
268. Jones W. O., J. Chem. Soc., 1953, 2036.
269. Jones W. O., J. Chem. Soc., 1954, 312.
270. Jones W. O., J. Chem. Soc., 1954, 1808.
271. Kaesz H. D., King R. B., Manuel T. A., Nichols L. D., Stone F. G. A., J. Am. Chem. Soc., 82, 4749 (1960).
272. Kaesz H. D., King R. B., Stone F. G. A., Z. Naturforschg., 15b, 682 (1960).
273. Kaesz H. D., King R. B., Stone F. G. A., Z. Naturforschg., 15b, 763 (1960).
274. Katz S., Weiher J. F., Voigt A. F., J. Am. Chem. Soc., 80, 6459 (1958).
275. Keller H., Thesis, Univers. München, July 1962.
276. Kharasch M. S., Ashford T. A., J. Am. Chem. Soc., 58, 1735 (1936).
277. Kharasch M. S., Seyler R. C., Mayo F. R., J. Am. Chem. Soc., 60, 882 (1938).
278. King G. D. S., Acta Cryst., 15, 243 (1962).
279. King R. B., J. Am. Chem. Soc., 84, 4705 (1962).
280. King R. B., Inorg. Chem., 2, 936 (1963).
281. King R. B., Inorg. Chem., 2, 528 (1963).
282. King R. B., Inorg. Chem., 2, 642 (1963).
283. King R. B., Inorg. Chem., 2, 807 (1963).
284. King R. B., presented at the Gordon Conference, New Hampton, N. H., August 1963.

285. King R. B., Bisnette M. B., Tetrahedron Letters, № 18, 1137 (1963).
286. King R. B., Manuel T. A., Stone F. G. A., J. Inorg. Nucl. Chem., **16**, 233 (1961).
287. King R. B., Stafford S. L., Treichel P. M., Stone F. G. A., J. Am. Chem. Soc., **83**, 3604 (1961).
288. King R. B., Stone F. G. A., J. Am. Chem. Soc., **81**, 5263 (1959).
289. King R. B., Stone F. G. A., Chem. and Ind., **1960**, 232.
290. King R. B., Stone F. G. A., J. Am. Chem. Soc., 82, 4557 (1960).
291. King R. B., Stone F. G. A., J. Am. Chem. Soc., **83**, 3590 (1961).
292. King R. B., Treichel P. M., Stone F. G. A., J. Am. Chem. Soc., **83**, 3593 (1961).
293. Kistner C. R., Hutchinson J. H., Doyle J. R., Storlie J. C., Inorg. Chem., **2**, 1255 (1963).
294. Koblyanskii G. G., Shult's A. A., Piotrovskii K. B., Tr. Gos. Opyt. Zavoda Sintet. Kauchuka, Litera B, IV: Synthetic Rubber, 20—23 (1935).
295. Kraus J. W., Stern E. W., J. Am. Chem. Soc., **84**, 2893 (1962).
296. Krüerke U., Hübel W., Chem. Ber., **94**, 2829 (1961).
297. Kuzel P., Thesis, Univers. München, May 1962.
298. Lanpher E. J., J. Am. Chem. Soc., **79**, 5578 (1957).
299. Leto J. R., Cotton F. A., J. Am. Chem. Soc., **81**, 2970 (1959).
300. Liebig J., Ann., **23**, 12 (1837).
301. Lindner H. H., Diploma-Thesis, Univers. München, July 1962.
302. Lipscomb W. N., Tetrahedron Letters, № 18, 20 (1959).
303. Longuet-Higgins H. C., Orgel L. E., J. Chem. Soc., **1956**, 1969.
303a. Lupin M. S., Shaw B. L., Tetrahedron Letters, № 15, 883 (1964).
304. Mahler J. E., Gibson D. H., Pettit R., J. Am. Chem. Soc., **85**, 3959 (1963).
305. Mahler J. E., Pettit R., J. Am. Chem. Soc., **84**, 1511 (1962).
306. Mahler J. E., Pettit R., J. Am. Chem. Soc., **85**, 3955 (1963).
307. Maitlis P. M., Symposium, Current Trends in Organometallic Chemistry, Cincinnati, Ohio, June 1963, Abstr. 58.
308. Maitlis P. M., Games M. L., J. Am. Chem. Soc., 85, 1887 (1963).
309. Maitlis P. M., Games M. L., Chem. and Ind., **1963**, 1624.
310. Maitlis P. M., Stone F. G. A., Proc. Chem. Soc., **1962**, 330.
311. Makowka O., Ber. Dtsch. Chem. Ges., **41**, 824 (1908).
312. Malatesta L., Santarella G., Vallarino L., Zingales F., Angew. Chem., 72, 34 (1960).
313. Manuel T. A., Stafford S. L., Stone F. G. A., J. Am. Chem. Soc., **83**, 3597 (1961).
314. Manuel T. A., Stone F. G. A., Proc. Chem. Soc., **1959**, 90.
315. Manuel T. A. Stone F. G. A., Chem. and Ind., **1959**, 1349.
316. Manuel T. A., Stone F. G. A., Chem. and Ind., **1960**, 231.
317. Manuel T. A., Stone F. G. A., J. Am. Chem. Soc., 82, 366 (1960).
318. Manuel T. A., Stone F. G. A., J. Am. Chem. Soc., 82, 6240 (1960).
319. Markby R., Sternberg H. W., Wender I., Chem. and Ind., **1959**, 1381.
320. Mathews F. S., Lipscomb W. N., J. Am. Chem. Soc., **80**, 4745 (1958).
321. Mathews F. S., Lipscomb W. N., J. Phys. Chem., **63**, 845 (1959).
322. McBride D. W., Pruett P. L., Pitcher E., Stone F. G. A., J. Am. Chem. Soc., **84**, 497 (1962).
323. McClellan W. R., Hoehn H. H., Cripps H. N., Muetterties E. L., Howk B. W., J. Am. Chem. Soc., **83**, 1601 (1961).
324. McFarlane W., Pratt L., Wilkinson G., J. Chem. Soc., **1963**, 2162.

325. Mills O. S., Acta Cryst., **11**, 620 (1958).
326. Mills O. S., presented at the Gordon Conference, New Hampton, N. H., August, 1963.
327. Mills O. S., Robinson G., Proc. Chem. Soc., **1960**, 421.
328. Mills O. S., Robinson G., Acta Cryst., **16**, 758 (1963).
329. Моисеев И. И., Федоровская Е. А., Сыркин Я. К., ЖНХ, **4**, 2641 (1959).
330. Moore D. W., Jonassen H. B., Joyner T. B., Chem. And Ind., **1960**, 1304.
330a. Müller J., Thesis, Univers. München, May 1964.
331. Munro J. D., Pauson P. L., Proc. Chem. Soc., **1959**, 267.
332. Munro J. D., Pauson P. L., J. Chem. Soc., **1961**, 3475—3486.
333. Murdoch H. D., Weiss E., Helv. Chim. Acta, **45**, 1156 (1962).
334. Murdoch H. D., Weiss E., Helv. Chim. Acta, **45**, 1927 (1962).
335. Murdoch H. D., Weiss E., Helv. Chim. Acta, **46**, 1588 (1963).
336. Nakamura A., Mem. Inst. Sci. Ind. Res., Osaka Univers., **19**, 81 (1962).
337. Nakamura A., Hagihara N., Bull. Chem. Soc. Japan. **32**, 881 (1959).
338. Nakamura A., Hagihara N., Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 425 (1960).
339. Nakamura A., Hagihara N., Bull. Chem. Soc. Japan, **34**, 452 (1961).
340. Nakamura A., Hagihara N., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. (Nippon Kagaku Zassi), **82**, 1387 (1961).
341. Nakamura A., Hagihara N., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. (Nippon Kagaku Zassi), **82**, 1389 (1961).
342. Nakamura A., Hagihara N., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. (Nippon Kagaku Zassi), 82, 1392 (1961).
343. Несмеянов А. Н., Анисимов К. Н., Колобова Н. Е., Изв. АН СССР, № 4, 722 (1962).
344. Nyburg S. C., Hilton J., Acta Cryst., **12**, 116 (1959).
345. Orgel L. E., International Conference in Coordination Chemistry, London, April 1959; Chemical Society Special Publication, № 13, 93 (1959).
346. Оргел А. Е., Введение в химию переходных металлов, изд-во «Мир», М., 1964, 176.
347. Pajaro G., Palumbo R., Angew. Chem., **75**, 861 (1963).
348. Palm C., Thesis, Techn. Hochschule München, November 1959.
349. Parshall G. W., Wilkinson G., Chem. and Ind., **1962**. 261.
350. Parshall G. W., Wilkinson G., J. Chem. Soc., **1962**, 1132.
351. Parshall G. W., Wilkinson G., Inorg. Chem., **1**, 896 (1962).
352. Pauson P. L., Proc. Chem. Soc., **1960**, 297.
353. Pettit R., J. Am. Chem. Soc., **81**, 1266 (1959).
354. Pitzer K. S., J. Am. Chem. Soc., **67**, 1127 (1945).
355. Plesske K., Thesis, Univers. München, December 1960.
356. Plowman R. A., Stone F. G. A., Z. Naturforschg., **17b**, 575 (1962).
357. Prichard W. W., пат. США 2600671, июнь 1952.
358. Priebe E., Thesis, Techn. Hochschule München, July 1963.
359. Randall E. W., Sutton L. E., Proc. Chem. Soc., **1959**, 93.
360. Rausch M. D., Schrauzer G. N., Chem. and Ind., **1959**, 957.
361. Reihlen H., Gruhl A., Hessling G. v. Pfrengle O., Ann., **482**, 161 (1930).
362. Reppe W., Schlichting O., Klager K., Toepel T., Ann., **560**, 1 (1948).
363. Reppe W., Vetter H., Ann., **582**, 133 (1953).
364. Riemschneider R., Horner E., Herzel F., Momatshefte Chem., **92**, 777 (1961).

364a. Robinson S. D., Shaw B. L., J. Chem. Soc., **1963**, 4806.
365. Rowe J. M., Proc. Chem. Soc., **1962**, 66.
366. Schrauzer G. N., Chem. and Ind., **1958**, 1403.
367. Schrauzer G. N., Chem. and Ind., **1958**, 1404.
368. Schrauzer G. N., J. Am. Chem. Soc., **81**, 5307 (1959).
369. Schrauzer G. N., J. Am. Chem. Soc., **83**, 2966 (1961).
370. Schrauzer G. N., Symposium, Current Trends in Organometallic Chemistry, Cincinnati, Ohio, June 1963, Abstr. 80.
371. Schrauzer G. N., Angew. Chem., **76**, 28 (1964).
372. Schrauzer G. N., Fichler S., Chem. Ber., **95**, 260 (1962).
373. Schrauzer G. N., Fichler S.. Chem. Ber., **95**, 550 (1962).
374. Schrauzer G. N., Thyret H., J. Am. Chem. Soc., 82, 6420 (1960).
375. Schrauzer G. N., Thyret H., Z. Naturforschg., **16b**, 353 (1961).
376. Schrauzer C. N.. Thyret H., Z. Naturforschg., **17b**, 73 (1962).
377. Schrauzer G. N., Thyret H., Angew. Chem., 74, 488 (1962).
378. Schrauzer G. N., Thyret H., Chem. Ber., **96**, 1755 (1963).
379. Schrauzer G. N., Thyret H.. Theoret. Chim. Acta, **1**, 172 (1963).
380. Schrauzer G. N., Thyret H., Angew. Chem., **75**, 641 (1963).
380a. Schultz R. G., Tetrahedron Letters, № 6, 301, (1964).
381. Semmlinger W., Thesis, Techn. Hochschule, München, February 1962.
382. Shaw B. L., Proc. Chem. Soc., **1960**, 247.
383. Shaw B. L., Chem. And Ind., **1962**, 1190.
384. Shaw B. L., Sheppard A., Chem. And Ind., **1961**, 517.
385. Slade P. E., Jr., Jonassen H. B., J. Am. Chem. Soc., **79**, 1277 (1957).
386. Smidt J., Hafner W., Angew. Chem., **71**, 284 (1959).
387. Smith D. L., Dahl L. F., J. Am. Chem. Soc., **84**, 1744 (1962).
388. Staab H. W., Einführung in die Theoretische Organische Chemie. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 2nd ed., 1960, S. 112.
389. Starovskij O. V., Stručkov Yu. T., Zh. Strukt. Chim., 2, 612 (1961).
390. Sternberg H. W., Friedel R. A., Markby R., Wender I., J. Am. Chem. Soc., **78**, 3621 (1956).
391. Sternberg H. W., Barkby R., Wender I., J. Am. Chem. Soc., **80**, 1009 (1958).
392. Sternberg H. W., Wender I., Chem. Soc. Spec. Publ., № 13, 35 (1959).
393. Stölzle G.. Thesis, Univers. München, February 1961.
394. Stolz I. W., Dobson G. R., Sheline R. K., Inorg. Chem., 2, 1264 (1963).
395. Strohmeier W., Chem. Ber., **94**, 2490 (1961).
396. Strohmeier W., Gerlach K., Chem. Ber., **94**. 398 (1961).
397. Strohmeier W., D. v. Hobe, Chem. Ber., **94**, 761 (1961).
398. Strohmeier W., D. v. Hobe, Z. Naturforschg., **18b**, 981 (1963).
399. Strohmeier W., Mittnacht H., Z. Phys. Chem., N. F., **34**, 82 (1962).
400. Sutton L. E., Chemische Bindung und Molekülstruktur. Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1961, S. 20.
401. Traynham J. G., J. Org. Chem., **26**, 4694 (1961).
402. Traynham J. G., Olechowski J. R., J. Am. Chem. Soc. **81**, 571 (1959).
402a. Tsuji I., Kiji J., Morikawa M., Tetrahedron Letters, № 26, 1811 (1963).
403. Tsutsui M., Zeiss H., Meeting Am. Chem. Soc., Chicago, September 1958, Abstr. 59.
404. Tsutsui M., Zeiss H., J. Am. Chem. Soc., **82**, 6255 (1960).

405. Ulbricht T. L. V., Chem. and Ind., **1961**, 1570.
406. Ullmann E. F., Chem. and Ind., **1958**, 1173.
407. Ulm K., Thesis. Univers. München, November 1961.
408. Van den Hende J. H., Baird W. C., Jr., J. Am. Chem. Soc., **85**, 1009 (1963).
409. Veltman P. L., пат. США 2409167, октябрь 1946.
410. Walsh A. D., Nature, **159**, 165, 712 (1947).
411. Watterson K. F.. Wilkinson G., Chem. and Ind., **1959**, 991.
412. Watterson K. F., Wilkinson G., Chem. and Ind., **1960**, 1358.
413. Weiher J. F., Katz S., Voigt A. F., Inorg. Chem., **1**, 504 (1962).
414. Weiss E., Hübel W., J. Inorg. Nucl. Chem., **11**, 42 (1959).
415. Weiss E., Hübel W., Angew. Chem., **73**, 298 (1961).
416. Weiss E., Hübel W., Chem. Ber., **95**, 1179 (1962).
417. Weiss E., Hübel W., Chem. Ber., **95**, 1186 (1962).
418. Weiss E., Hübel W., Merenyi R., Chem. Ber., **95**, 1155 (1962).
419. Weiss E., Hübel W., Merenyi R., Chem. and Ind., **1960**, 407.
420. Weiss E., Hübel W., Merenyi R., Chem. Ber., **95**, 1170 (1962).
421. Weiss E., Stark K., Lancaster J. E., Murdoch H. D., Helv. Chim Acta, **46**, 288 (1963).
422. Wender I., Friedel R. A., Markby R., Sternberg H. W., J. Am. Chem. Soc., **77**, 4946 (1955).
423. Werner H., Thesis, Techn. Hochschule, München, July 1961.
424. Werner R. P. M., Manastyrskyj S. A., J. Am. Chem. Soc., **83**, 2023 (1961).
425. Wertheim G. K., Herber R. H., J. Am. Chem. Soc., **84**, 2274 (1962).
426. Whiting M. C., Symposium; Manchester, April 1955; см. Chatt J., Nature, **176**, 59 (1955).
427. Walke G., Angew. Chem., **69**, 397 (1957).
428. Wilke G., Angew. Chem., **72**, 581 (1960).
429. Wilke G., Angew. Chem., **75**, 10 (1963).
430. Wilke G., Bogdanovic B., Angew. Chem., **73**, 756 (1961).
431. Wilke G., Bogdanovic B., Heimbach P., Kröner M., Muller E. W., Advan. Chem. Ser., **34**, 137 (1962).
432. Wilke G., Herrmann G., Angew. Chem., **74**, 693 (1962).
433. Wilke G., Kröner M., Angew. Chem., **71**, 574 (1959).
434. Wilke G., Kröner M., Bogdanovic B., Angew. Chem., **73**, 755 (1961).
435. Wilke G., Müller E. W., Kröner M., Angew. Chem., **73**, 33 (1961).
436. Wilkinson G., Adv. Chem. of the Coordination Compounds, McMillan, N. Y., 1961, p. 57.
437. Wilkinson G., presented at the Gordon Conference, New Hampton, N. H., August 1963.
438. Willstätter R., W. v. Schmaedel, Ber. dtsch. Chem. Ges., **38** (1905), 1992.
439. Winkhaus G., Z. Anorg. Allg. Chem., **319**, 404 (1963).
440. Winkhaus G., Pratt L., Wilkinson G., J. Chem. Soc., **1961**, 3807.
441. Winkhaus G., Singer H., Z. Naturforschg., **18b**, 418 (1963).
442. Winhaus G., Wilkinson G., Proc. Chem. Soc., **1960**, 311.
443. Winkhaus G., Wilkinson G., Chem. and Ind., **1960**, 1083.
444. Winkhaus G., Wilkinson G., J. Chem. Soc., **1961**, 602.
445. Winstein S., Lucas H. J., J. Am. Chem. Soc., **60**, 836 (1938).
446. Wistein S., Shatavsky M., Chem. and Ind., **1956**, 56.
447. Xavier J., Thiel M., Lippincott E. R., J. Am. Chem. Soc., **83**, 2403 (1961).
448. Захаркин Л. И., Корнеева В. В., ДАН СССР, **132**, 1078 (1960).

448а. Захаркин Л. И., Жигарева Ж. Ж., Изв. АН СССР, № 2, 386 (1963).
449. Zeise W. C., Pogg. Ann., **9**, 632 (1827); **21**, 497 (1831).
450. Arnett E. M., Bollinger J. M., J. Am. Chem. Soc., **86**, 4729 (1964).
451. Baenziger N. C., Haight H. L., Doyle J. R., Inorg. Chem., **3**, 1535 (1964).
452. Baenziger N. C., Richards G. F., Doyle J. R., Inorg. Chem., 3, 1529 (1964).
453. Bailey N. A., Gerloch M., Mason R., Nature, **201**, 72 (1964).
454. Banks R. E., Harrison T., Haszeldine R. N., Lever A. B. P., Smith T. E., Walton J. B., Chem. Comm., **1965**, 30.
455. Bannister W. D., Green M., Haszeldine R. N., Proc. Chem. Soc., **1964**, 370.
456. Bennet M. J., Churchill M. R., Gerloch M., Mason R., Nature, **201**, 1319 (1964).
457. Birch A. J., Cross P. E., Lewis J., White D. A., Chem. and Ind., **1964**, 838.
458. Chalk A. J., J. Am. Chem. Soc., **86**, 4733 (1964).
459. Churchill M. R., Mason R., Proc. Chem. Soc., **1964**, 226.
460. Criegee R., Förg F., Brune A. A., Schönleber D., Chem. Ber., **97**, 3461 (1964).
461. Dahl L. F., Oberhansli W. E., Proceedings 8th International Conference on Coodrination Chemistry, 1964, p. 242.
462. Dent W. T., Long R., Whitfield G. H., J. Chem. Soc., **1964**, 1588.
463. Dent W. T., Long R., Wilkinson A. J., J. Chem. Soc., **1964**, 1585.
464. Dikson R. S., Wilkinson G., J. Chem. Soc., **1964**, 2699.
465. Dodge R. P., J. Am. Chem. Soc., **86**, 5429 (1964).
466. Dubeck M., Schell R. A., Inorg. Chem., **3**, 1757 (1964).
467. Emerson C. F., Mahler J. E., Pettit R., Chem. and Ind., **1964**, 836.
468. Emerson G. F., Mahler J. E., Pettit R., Collins R., J. Am. Chem. Soc., **86**, 3590 (1964).
469. Fischer E. O., Kohl F. J., Chem. Ber., **98**, 2134 (1965).
470. Freedman H. H., Doorakian G. A., Tetrahedron, **20**, 2181 (1964).
471. Gerloch M., Mason R., Proc. Roy. Soc., **279A** (1964) 170.
472. Gubin S. P., Rubezhov A. Z., Winch B. L., Nesmeyanov A. N., Tetrahedron Letters, № 39, 2881 (1964).
473. Harper R. J., пат. США 3073855, январь 1963.
474. Heck R. F., J. Am. Chem. Soc., **86**, 2819 (1964).
475. Heck R. F., Boss C. R., J. Am. Chem. Soc.. **86**, 2580 (1964).
476. Hübel W., Merenyi R., J. Organometal. Chem., **2**, 213 (1964).
477. Hüttel R., Christ H., Chem. Ber., **97**, 1439 (1964).
478. Hüttel R., Christ H.. Herzog K.. Chem. Ber., **97**, 2710 (1964).
479. Hüttel R., Neugebauer H. J., Tetrahedron Letters, № 47, (1964), 3541.
480. Jones D., Wilkinson G., J. Chem. Soc., **1964**, 2479.
481. King R. B., Bisnette M. B., Inorg. Chem., **3**, 785 (1964).
482. Kistner C. R., Doyle J. R., Baenziger N. C., Hutchinson J. H., Kasper P., Inorg. Chem., **3**, 1525 (1964).
483. Kuljian E., Frye H., Z. Naturforschg., **19b**, 651 (1964).
484. Kuribayashi S., Yasuoka N.. Mitsui T., Takahashi H., Yamaguchi M., Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, 1242 (1964).
485. Kurras E., Proceedings 8th International Conference on Coordination Chemistry, 1964, p. 240.
486. Long R., Whitfield G. H., J. Chem. Soc., **1964**, 1852.

487. Lupin M. S., Robinson S. D., Shaw B. L., Proceedings 8th International Conference on Coordination Chemistry, 1964, p. 223.
488. Lydon J. E., Nicholson J. K., Shaw B. L., Truter M. R., Proc. Chem. Soc., **1964**, 421.
489. Mahler J. E.. Jones D. A. K., Pettit R., J. Am. Chem. Soc., **86**, 3589 (1964).
490. Maitlis P. M., Efraty A., Games M. L., J. Organometal. Chem., 2, 282 (1964).
491. Maitlis P. M., Games M. L., Canad J. Chem., **42**, 183 (1964).
492. Maitlis P. M., Games M. L., Efraty A., Proceedings 8th International Conference on Coordination Chemistry, 1964, p. 218.
493. Manuel T. A., Inorg. Chem., **3**, 510 (1964).
494. Manuel T. A., Inorg. Chem., **3**, 1794 (1964).
495. Manuel T. A., Meyer T. J., Inorg. Chem., **3**, 1049 (1964).
496. Martin H. A., Jellinek F., Angew. Chem., **76**, 274 (1964); Angew. Chem. Internat. Ed., **3**, 311 (1964).
497. Martin H. A.. Jellinek F., Proceedings 8th International Conference on Coordination Chemistry, 1964, p. 227.
498. Mason R., Wilkinson G., Essays in Coordination Chemistry, Experimentia Supplement IX, Birkhäuser Verlag, Basel — Stuttgart, 1964, p. 233.
499. Mills O. S., Proceedings 8th International Conference on Coordination Chemistry, 1964, p. 257.
500. Mills O. S., Robinson G., Proc. Chem. Soc., **1964**, **187**.
501. Murdoch H. D., Helv. Chim Acta, **47**, 936 (1964).
502. Murdoch H. D., Lucken E. A. C., Helv. Chim. Acta, **47**, 1517 (1964).
503. Nakamura A., Kim P. J., Nagihara N., Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, 292 (1964).
504. Oberhansli W. E., Dahl L. F., J. Organometal. Chem., **3**, 43 (1965).
505. Pauls E. F., Thesis, Techn. Hochschule, München, June 1965.
506. Pawley G. S., Lipscomb W. N.. Freedman H. H., J. Am. Chem. Soc., **86**, 4725 (1964).
507. Rinehart R. E., Lasky J. S., J. Am. Chem. Soc., **86**, 2516 (1964).
508. Robinson S. D., Shaw B. L., Tetrahedron Letters, № 20, 1301 (1964).
509. Robinson A., Shaw B. L., J. Chem. Soc., **1964**, 5002.
510. Robson A., Truter M. R., Tetrahedron Letters, № 41, 3079 (1964).
511. Schrauzer G. N., Dewhirst K. C., J. Am. Chem. Soc., **86**, 3265 (1964).
512. Schrauzer G. N., Clockner P., Merenyi R., Angew. Chem., **76**, 498 (1964); Angew. Chem. Internat. Ed., **3**, 509 (1964).
513. Schrauzer G. N., Kratel G., J. Organometal. Chem., **2**, 336 (1964).
514. Smitth A. E., частное сообщенне; см. работу [504].
515. Strohmeier W., Angew. Chem., **76**, 873 (1964); Angew. Chem. Internat. Ed., **3**, 730 (1964).
516. Throndsen H. P., Wheatley P. J., Zeiss H., Proc. Chem. Soc., **1964**. 357.
517. Tsuji J., Kijiand J., Hosaka S., Tetrahedron Letters, № 12, 605 (1964).
518. Tsuji J., Kiji J., Imamura S., Morikawa M., J. Am. Chem. Soc., **86**, 4350 (1964).
519. Tsuji J., Imamura S., Kiji J., J. Am. Chem. Soc., **86**, 4491 (1964).
520. Untch K. G., Martin D. J., J. Org. Chem., **29**, 1903 (1964).
521. Vallarino L. M., Santarella G., Gazz. Chim. Ital, **94**, 252 (1964).

УКАЗАТЕЛЬ СОЕДИНЕНИЙ

Циклобутадиеновые комплексы металлов

Циклопентадиеновые комплексы металлов

Фульвеновые комплексы металлов

Циклопентадиеноновые комплексы металлов

Гетероциклопентадиеновые комплексы металлов

Циклогексадиен-1, 3-овые комплексы металлов

Циклогексадиенильные комплексы металлов

Комплексные соединения металлов с хинонами

Комплексы металлов с норборнадиеном

Циклогептатриеновые комплексы металлов

Циклогептатриенильные комплексы металлов

Циклогептадиен-1,3-овые комплексы металлов

Циклогептадиенильные комплексы металлов

Азуленовые комплексы металлов

Циклооктадиеновые комплексы металлов

Циклооктатетраеновые комплексы металлов

Дициклооктатетраеновые комплексы металлов

Бицикло[2, 2, 2]октатриен-2, 5, 7-овые комплексы металлов

Трицикло[4, 2, 2, 0^{2,5}]декадиен-3,9-овые комплексы металлов

Трицикло[4, 2, 2, 0^{2,5}]декатриен-3, 7, 9-овые комплексы металлов

Циклооктатриеновые комплексы металлов

Бицикло[4, 2, 0]октадиен-2, 4-овые комплексы металлов

Бицикло[5, 1, 0]октадиен-2, 4-овые комплексы металлов

Бицикло[2, 2, 3]октадиен-2, 5-овые комплексы металлов

Комплексы металлов с олефинами C_9H_{10}

5, 6-Диметиленбицикло[2, 2, 1]гептен-2-овые комплексы металлов

Циклононатриен-1, 4, 7-овые комплексы металлов

Комплексы металлов с винилзамещенными олефинами и аренами

Циклододекатриен-1, 5, 9-овые комплексы металлов

Аценафтиленовые комплексы металлов

Дипентеновые комплексы металлов

Дициклопентадиеновые комплексы металлов

Комплексы металлов с 1, 1′-бициклоалкенами

Бутадиен-1, 3-овые комплексы металлов

Пентадиен-1, 3-овые комплексы металлов

Гексадиеновые комплексы металлов

Гексатриен-1, 3, 5-овые комплексы металлов

Комплексы металлов с нециклическими триолефинами

Диметилдивинилсилановые комплексы металлов

Комплексы металлов с π-аллильными лигандами

Титан

Хром

Молибден

Вольфрам

Марганец

Рений

Железо

Рутений

Кобальт

Родий

Никель

СОДЕРЖАНИЕ

Э. Фишер, Г. Вернер

π-КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ

Редактор *Р. И. Краснова* Художник *К. П. Сиротов*
Художественный редактор *Н. А. Фильчагина* Технический редактор *И. К. Дерва*

Сдано в производство 15/VII 1968 г. Подписано к печати 19/XI 1968 г. Бумага типографская № 3, формат 60×90[1]/[16]=8,25 бум. л. 16,5 печ. л. Уч.-изд. л. 15,98. Изд. № 3/4472. Цена 1 р. 28 коп. Зак. 1361. Темплан 1968 г. Издательства «Мир». Пор. № 100.

ИЗДАТЕЛЬСТВО „МИР"
Москва, 1-й Рижский пер., 2

Ленинградская типография № 2 имени Евгении Соколовой Главполиграфпрома Комитета по печати при Совете Министров СССР, Измайловский проспект, 29.